

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LEANDRO HOSTERT

**EFEITOS DA RADIAÇÃO ULTRASSÔNICA NA ELETRODEPOSIÇÃO DE
POLI(PIRROL) E DE MATERIAIS HÍBRIDOS POLI(PIRROL)/AZUL DA
PRÚSSIA**

CURITIBA

2015

LEANDRO HOSTERT

**EFEITOS DA RADIAÇÃO ULTRASSÔNICA NA ELETRODEPOSIÇÃO DE
POLI(PIRROL) E DE MATERIAIS HÍBRIDOS POLI(PIRROL)/AZUL DA
PRÚSSIA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química no Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor Ciências
Exatas, da Universidade Federal do Paraná

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

CURITIBA
2015

Hostert, Leandro

Efeitos da radiação ultrassônica na eletrodeposição de poli (Pirrol)
e de materiais híbridos poli (Pirrol)/azul da Prússia / Leandro Hostert. –
Curitiba, 2015.
73 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor
de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química
Orientador: Marcio Vidotti
Bibliografia: p. 66-73

1. Polímeros condutores. 2. Sonoquímica. 3. Eletrocatalise.
I. Vidotti, Marcio. II. Título.

CDD 547.7

TERMO DE APROVAÇÃO

**EFEITOS DA RADIAÇÃO ULTRASSÔNICA NA ELETRODEPOSIÇÃO DE
POLI(PIRROL) E DE MATERIAIS HÍBRIDOS
POLI(PIRROL)/AZUL DA PRÚSSIA**

por

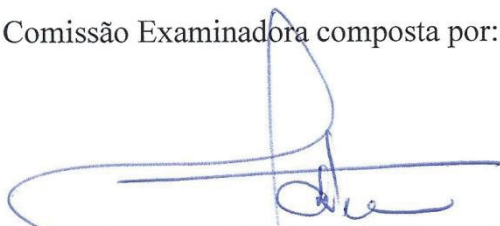
LEANDRO HOSTERT

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Luiz Henrique Dall'Antonia
Dep. de Química - UEL



Prof. Dr. Luis Fernando Quintino Pereira Marchesi
Dep. de Engenharia Química – UTFPR-Ponta Grossa

Curitiba, 28 de agosto de 2015.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores da UTFPR que me auxiliariam na construção do conhecimento e pela dedicação prestada durante a graduação. Em especial à Prof.^a Dr.^a Roberta Domingues e ao Dr. Cássio Morilla pelo apoio e ensinamentos durante minha IC.

Ao Prof. Dr. Herbert Winnischofer pela disponibilização do potenciostato IVIUM e a doutoranda Karina e a mestranda Elisangela pela ajuda prestada no manuseio do equipamento.

Ao Instituto SENAI de Eletroquímica (ISE) em especial ao Dr. Marcos Berton e Dr. Paulo Marangoni pela infraestrutura disponibilizada ao auxílio prestado durante os experimentos e também pelos materiais fornecidos.

Ao centro de microscopia da UFPR (CME) pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela infraestrutura disponibilizada.

Ao Técnico Tiago pela realização das análises de Raman.

À CAPES pela bolsa fornecida.

Dedico este trabalho a toda minha família
e a minha namorada Laís que foram meu
porto seguro durante toda a caminhada.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se os efeitos da presença da radiação ultrassônica, em diferentes amplitudes de ultrassom de 0, 20, 40 e 60%, durante a eletropolimerização do polipirrol (PPI) dopado com dodecilbenzeno sulfonato de sódio e dos materiais híbridos de PPI/Azul da Prússia (AP) e PPI/nano-Azul da Prússia visando o completo entendimento dos efeitos do ultrassom no PPI e também a produção de materiais com propriedades aprimoradas. A eletropolimerização do filme PPI/DBS⁻ assistida pela radiação ultrassônica apresentou diferenças morfológicas analisadas com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) com diminuição dos glóbulos, e observada nos estudos eletroquímicos de voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Além da mudança morfológica as propriedades eletrônicas do PPI/DBS apresentaram mudanças significativas de nível de dopagem e diminuição da resistência de troca de carga (R_{ct}) de 3368 para 365,1 Ω para 0 % US e 60 %, respectivamente. Confirmou-se assim que o uso do ultrassom é favorável para a produção de melhores filmes. A produção de filmes híbridos de PPI e AP foi realizada de duas formas: 1) formação do AP por voltametria e 2) deposição direta do AP e PPI. O primeiro método não consistiu de uma técnica viável devido aos resultados inexpressivos de MEV, VC e Raman indicando baixa influência do uso do ultrassom nesse caso. O segundo método resultados positivos verificados por meio de MEV alterações drásticas de morfologia, e consequentemente, mudança nos processos difusionais dos filmes evidenciado por picos mais estreitos para o par redox do AP nos voltamogramas obtidos. A alteração eletrônica nesses filmes foi consolidada pela técnica de espectroscopia Raman indicando filmes mais condutores com aumento da relação das bandas I_{1610}/I_{1560} , I_{1080}/I_{1050} e I_{930}/I_{990} para os filmes sonicados. A caracterização dos filmes PPI/nano-AP constatou filmes com diferentes comportamentos, porém condizentes com os resultados de eletrocatalise frente ao peróxido de hidrogênio com sensibilidades: 57,84, 120,65, 59,38 e 69,72 $\mu A/mm\text{mol L}^{-1}cm^{-2}$ para os filmes com 0%, 20%, 40% e 60% de amplitude de ultrassom, respectivamente. Indicando possível aplicação para a construção de biosensores.

Palavras-chave: Polipirrol, Azul da Prússia, Sonoquímica, Eletrocatalise.

ABSTRACT

We studied the effects of the presence of ultrasonic radiation at different ultrasound ranges of 0, 20, 40 and 60% during the electropolymerization of polypyrrole (PPy) doped with dodecylbenzene sulfonate and hybrid materials PPy/Prussian Blue (PB) and PPy/nano-Prussian Blue aimed at complete understanding of the ultrasound effects on PPy and the production of materials with improved properties. The electropolymerization PPy/DBS assisted by ultrasonic radiation presented morphological differences were analyzed with scanning electron microscopy (SEM) with a decrease in blood cells, and observed in electrochemical studies of cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Besides the morphological change the electronic properties of the PPy/DBS showed significant changes in doping level and decrease of load change resistor (R_{ct}) of 3368 to 365.1 Ω 0% to US and 60%, respectively. It was confirmed as well that the use of ultrasound is favorable for the production of the best films. The production of hybrid films of PPy and PB was performed in two ways: 1) formation of the PB voltammetry and 2) direct deposition of the PB and PPy. The first method consisted of not a viable technique due to the unimpressive results of SEM, CV Raman and indicating low influence of the use of ultrasound in this case. The second method positive results observed by SEM morphology drastic changes and therefore changes in diffusional processes of films evidenced by narrower peaks for the redox couple of the PB in voltammograms obtained. The electronic change in these films was consolidated by the technique of Raman spectroscopy indicating more conductive films with increased ratio of bands I_{1610}/I_{1560} , I_{1080}/I_{1050} and I_{930}/I_{990} for sonicated movies. Characterization of films PPy/nano-PB found films with different behaviors, but consistent with the results of electrocatalysis against hydrogen peroxide sensitivities: 57.84, 120.65, 59.38 and 69.72 $\mu\text{A}/\text{mmolL}^{-1}\text{cm}^{-2}$ for the films with 0%, 20%, 40% and 60% amplitude ultrasound, respectively. Indicating a possible application for the construction of biosensors.

Keywords: Polypyrrole, Prussian blue, Sonochemistry, Electrocatalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Modelo estrutural do 1,3-butadieno.....	2
Figura 2: Diagrama de energia de diferentes materiais. $E_g > 3,0$ eV para isolantes; $0,1 < E_g < 3,0$ eV para semicondutores e $E_g = 0$ para metais. Fonte: (MOLAPO <i>et al.</i> , 2012)	3
Figura 3: Alteração da condutividade elétrica de PC com o controle do nível de dopagem. Fonte: (MACDIARMID, 2001).....	4
Figura 4: Representação esquemática do sóliton neutro para o poliacetileno. Fonte: (ZOPPI; DE PAOLI, 1993)	5
Figura 5: Estrutura de banda da cadeia polimérica com: (A) formação do polaron e (B) dois pôlarons ou um bipôlaron. Fonte: (BREDAS; STREET, 1985a).....	5
Figura 6: Regiões cristalinas condutoras em uma grande área amorfa menos condutora.	6
Figura 7: Mecanismo proposto para a eletropolimerização do PPI. Fonte: (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997).....	8
Figura 8: Possíveis defeitos do PPI. Fonte: (MAIA et al., 2000)	9
Figura 9: Região de frequência de som.	10
Figura 10: Representação esquemática das transições das cavidades acústicas. (A) Pressão acústica exercida pela onda; (B) Ciclo de compressão-expansão. Fonte: (BANG; SUSLICK, 2010)	11
Figura 11: Relação direta do aumento de amplitude com o fenômeno ondulatório.....	12
Figura 12: Cella unitária do AP. Demais íons não coordenados não foram inseridos. Imagem adaptada da referência. Fonte: (LUDI; GUDEL, 1973).....	16
Figura 13: Esquema representativo da cela eletroquímica utilizada na síntese eletroquímica do PPI com a presença da radiação ultrassônica. CE: Contra Eletrodo; ER: Eletrodo de Referência; ET: Eletrodo de Trabalho.....	21
Figura 14: Esquema experimental de preparação do PPI/DBS ⁻ com diferentes amplitudes de ultrassom.....	21
Figura 15: Ilustração da síntese eletroquímica do filme híbrido PPI/AP.	23
Figura 16: Metodologia de síntese eletroquímica do filme híbrido PPI/nano-AP.....	23
Figura 17: Imagens representativas de MEV dos filmes de PPI/DBS ⁻ 160mC cm ⁻² . (A) sem radiação ultrassônica (0 %); (B) 20 %; (C) 40 % e (D) 60 % de amplitude de radiação ultrassônica (US).	25
Figura 18: (a) retirada do ânion durante a redução (caminho A) e (b) dopagem catiônica durante o processo de redução (caminho B). Fonte: (MASON, J, 2002).....	27

Figura 19: Voltametria cíclica dos filmes PPI/DBS ⁻ com diferentes cargas depositadas. Velocidade de varredura de 5 mV s ⁻¹ no 5º ciclo para cada carga em KCl 0,1 mol L ⁻¹ . (—) 160 mC cm ⁻² , (—) 477 mC cm ⁻² e (—) 796 mC cm ⁻² . Eletrólito: KCl 0,1 mol L ⁻¹	28
Figura 20: Representação esquemática do transporte de massa dos filmes de PPI em função da espessura do filme. (A) Filmes mais finos formados por nucleação; (B) Filmes mais espessos que apresentam estrutura porosa. Fonte: Adaptada da referência (GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002).	29
Figura 21: Voltametrias cíclicas dos filmes PPI/DBS ⁻ com diferentes amplitude de ultrassom. Velocidade de varredura 5 mV s ⁻¹ em KCl a 0,1 mol L ⁻¹ . (—) 160 mC cm ⁻² , (—) 477 mC cm ⁻² e (—) 796 mC cm ⁻² . Eletrólito: KCl 0,1 mol L ⁻¹	30
Figura 22: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos modificados de PPI/DBS ⁻ : Coluna da esquerda = 160 mC cm ⁻² ; Coluna do meio = 477 mC cm ⁻² ; Coluna da direita = 796 mC cm ⁻² . Velocidades de varredura(—) 5, (—) 15, (—) 25, (—) 50 e (—) 100 mV s ⁻¹ . Eletrólito: KCl 0,1 mol L ⁻¹	31
Figura 23: Espectro Raman dos eletrodos de PPI/DBS ⁻ com (a) 0%, (b) 20%, (c) 40% e (d) 60% de amplitude de ultrassom. Carga depositada de 160 mC cm ⁻²	32
Figura 24: Estruturas do polipirrol. (A) Benzóide e (B) Quinóide.....	33
Figura 25: Deconvolução lorentziana dos espectros do PPI/DBS ⁻ (Figura 23) dos eletrodos modificados com (A) 0%,(B) 20%, (C) 40% e (D) 60% de amplitude de ultrassom.....	34
Figura 26: Valores das áreas integradas para as deconvoluções. (A) Bandas em 1610 e 1560 cm ⁻¹ ; (B) Bandas em 1080 e 1050 cm ⁻¹ ; (C) Bandas em 930 e 990 cm ⁻¹	36
Figura 27: (A) Interface simplificada do eletrodo/solução (B) termos representados por parâmetros físicos expressos no circuito equivalente.....	37
Figura 28: Voltametria cíclica do filme PPI/DBS ⁻ com carga de 796 mC cm ⁻² . Velocidade de varredura 25 mV s ⁻¹ em eletrólito de KCl 0,1 mol L ⁻¹ . O quadrado azul indica o potencial mensurado na técnica de impedância.....	38
Figura 29: Diagramas de Nyquist obtidos para os filmes PPI/DBS ⁻ . (A) Diagramas com todos os eletrodos modificados; (B) Diagramas somente dos filmes sonicados com ênfase para a região do semicírculo.	39
Figura 30: Circuito equivalente utilizado para os ajustes. Diagramas de Nyquist obtidos para PPI/DBS ⁻ . (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% amplitude de ultrassom medidos a -0,55 V. Eletrólito: KCl 0,1 mol L ⁻¹ . (■) valores experimentais e (—) ajuste das curvas por meio do circuito equivalente.....	40

Figura 31: Gráfico da resistência de troca de carga (Rct) versus porcentagem de amplitude de ultrassom para o potencial -0,55V.	41
Figura 32: (A) Gráfico da capacitância da dupla camada elétrica versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{dl} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de -0,55 V.	42
Figura 33: (A) Gráfico da capacitância de baixa frequência versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{lf} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de -0,55 V.	42
Figura 34: Imagens representativas FEG-MEV dos eletrodos modificados por PPI/AP empregando diferentes amplitudes de US. Todos os eletrodos foram modificados pela mesma carga de deposição de PPI de 160 mC cm^{-2}	44
Figura 35: Coluna da esquerda: Voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados de PPI/AP. Velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} . Coluna da direita: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura em uma janela de potencial limitada ((—) 1, (—) 5, (—) 15, (—) 25, (—) 50 e (—) 100 mV s^{-1}). Eletrólito: KCl/HCl em pH 3.	45
Figura 36: Espectro Raman dos eletrodos dos eletrodos modificados por PPI/AP com carga depositada de 160 mC cm^{-2} e amplitudes de ultrassom de (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 40 % e (d) 60 %US.	46
Figura 37: Imagens representativas FEG-MEV dos eletrodos modificados por PPI/nano-AP empregando diferentes amplitudes de US. Todos os eletrodos foram modificados pela mesma carga de deposição de PPI de 160 mC cm^{-2}	48
Figura 38: Coluna da esquerda: Voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados de PPI/nano-AP. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Coluna da direita: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura em uma janela de potencial limitada ((—) 1, (—) 5, (—) 15, (—) 25, (—) 50 e (—) 100 mV s^{-1}). Eletrólito: KCl/HCl em pH 3.	49
Figura 39: Voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados de PPI/nano-AP para a 0% e 60% de amplitude de ultrassom. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} e eletrólito KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Número de ciclos (—) 1, (—) 50, (—) 100, (—) 150 e (—) 200. Corrente de pico versus número de ciclo para o pico anódico do AP.	51
Figura 40: Espectro Raman dos eletrodos dos eletrodos modificados por PPI/nano-AP com carga depositada de 160 mC cm^{-2} e amplitudes de ultrassom de (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% amplitude de ultrassom.	52
Figura 41: Deconvolução lorentziana dos espectros do PPI/nano-AP (Figura 38) dos eletrodos modificados com (A) 0 %, (B) 20 %, (C) 40 % e (D) 60 %US.	53

Figura 42: Áreas integradas versus % de amplitude de ultrassom utilizada para os filmes PPI/nano-AP.	54
Figura 43: Voltametria cíclica do filme PPI/nano-AP com carga de 796 mC cm^{-2} . Velocidade de varredura 25 mV s^{-1} em eletrólito de KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O círculo azul indica o potencial analisado.	55
Figura 44: Diagramas de Nyquist obtidos para os filmes PPI/nano-AP. Diagramas com todos os todos eletrodos modificados.	56
Figura 45: Circuito equivalente e diagramas de Nyquist obtidos para PPI/nano-AP. (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% amplitude de ultrassom medidos a $-0,55 \text{ V}$. Eletrólito: KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. (■) valores experimentais e (—) ajuste das curvas por meio do circuito equivalente.	56
Figura 46: Gráfico da resistência de troca de carga (R_{ct}) versus porcentagem de amplitude de ultrassom para o potencial $-0,55 \text{ V}$	57
Figura 47: (A) Gráfico da capacitância da dupla camada elétrica versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{dl} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de $-0,55 \text{ V}$	58
Figura 48: (A) Gráfico da capacitância de baixa frequência versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{lf} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de $-0,55 \text{ V}$	59
Figura 49: Esquema do comportamento eletrocatalítico do eletrodo modificado PPI/nano-AP.	60
Figura 50: Voltamogramas dos eletrodos modificados em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3 contendo diferentes quantidades de H_2O_2 , velocidade de varredura de 25 mV s^{-1}	60
Figura 51: Curva analítica analisadas no potencial de $0,0 \text{ V}$ para detecção do peróxido de hidrogênio.	61
Figura 52: Ajuste linear das curvas analíticas obtidas para os eletrodos modificados PPI/nano-AP.	62
Figura 53: Sensibilidade normalizada para os eletrodos modificados PPI/nano-AP.	62

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1. Estrutura e valores de condutividade elétrica de alguns PC.(BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; MAIA <i>et al.</i> , 2000)	1
Tabela 2. Principais bandas no filme de PPI/DBS ⁻ e as espécies predominantes. (CROWLEY; CASSIDY, 2003).....	33
Tabela 3. Correlações de intensidade das bandas para os filmes de PPI/DBS ⁻ do espectro da Figura 22.....	35
Tabela 4. Parâmetros do circuito equivalente para os filmes PPI/DBS ⁻	40
Tabela 5. Valores de integração dos picos anódicos do PPI/nano-AP.	50
Tabela 6. Correlações de intensidade das bandas para os filmes de PPI/nano-AP do espectro da Figura 38.....	54
Tabela 7. Parâmetros do circuito equivalente para os filmes PPI/nano-AP.	57
Tabela 8. Equações do gráfico analítico da Figura 52 e os coeficientes de correlação.....	62
Tabela 9. Parâmetros analíticos obtidos na determinação do peróxido de hidrogênio para diferentes eletrodos modificados.	63

Lista de Abreviaturas e Siglas

AP - Azul da Prússia
BC - Banda de condução
BP - Branco da Prússia
BV - Banda de valência
 C_{dl} - Capacitância da dupla camada elétrica
CE - Contra eletrodo
CFC - Estrutura cristalina cúbica do tipo face centrada
 C_{lf} - Capacitância a baixa frequência
CME - Centro de microscopia eletrônica
DBS - Dodecilbenzeno sulfonato de sódio
E - Potencial em Volts
 E_g - Energia do *band gap*
ER - Eletrodo de referência
ET - Eletrodo de trabalho
 eV - Elétron Volt
FTO - Óxido de estanho dopado com flúor
GHz - Frequência em Giga-Hertz
HOMO - Orbital molecular ocupado de mais alta energia
Hz - Frequência Hertz
ITO - Óxido de estanho dopado com índio
 j - Densidade de corrente
 K_{ps} - Constante do produto de solubilidade
LUMO - Orbital molecular desocupado de mais baixa energia
mC - Carga em mili Coulomb
NiHCNFe - Hexacianoferrato de níquel
nm - Nanômetro
NP - Nanopartículas
PANI - Polianilina
PC - Polímeros condutores
PPi - Polipirrol
PPi/AP - Polipirrol dopado com Azul da Prússia pelo método voltamétrico
PPi/DBS⁻ - Polipirrol dopado com dodecilbenzeno sulfonato de sódio
PPi/nano-AP - Polipirrol dopado com nanopartículas de Azul da Prússia

Q_o - Carga de oxidação

R_s - Resistência da solução

R_{tc} - Resistencia de troca de carga

US - Amplitude de Ultrassom

λ - Comprimento de onda

μL - Volume em micro litro

π - Orbital atômico

$\pi \rightarrow \pi^*$ - Transição eletrônica

Ω - Resistencia em Ohms

SUMÁRIO

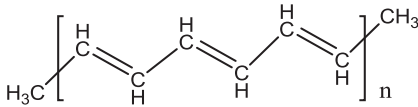
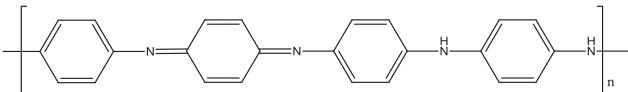
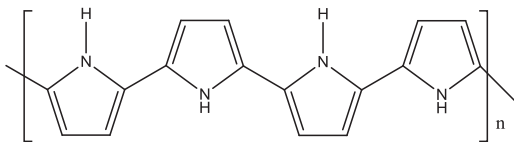
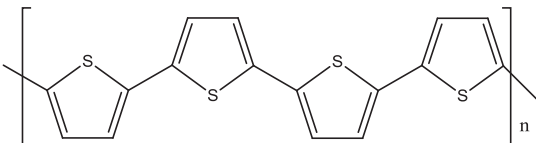
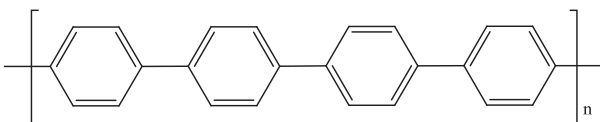
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 POLÍMEROS CONDUTORES	1
1.2 DOPAGEM DE POLÍMEROS CONDUTORES	3
1.3 POLIPIRROL	7
1.4 SONOQUÍMICA	9
1.5 MATERIAIS HÍBRIDOS DE PC E PARTÍCULAS INORGÂNICAS	14
1.6 AZUL DA PRÚSSIA	15
2. OBJETIVOS	19
2.1 OBJETIVOS GERAIS	19
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/DBS ⁻	21
3.1.1 Caracterização dos filmes PPI/DBS ⁻	22
3.2 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/AP e PPI/nano-AP	22
3.2.1 Caracterização dos filmes PPI/AP e PPI/nano-AP	23
3.2.2 Eletrocatalise do H ₂ O ₂	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
4.1 EFEITO DO ULTRASSOM NA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/DBS ⁻	25
4.2 EFEITOS DO ULTRASSOM NA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/AP	43
4.3 EFEITO DO ULTRASSOM NA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/nano-AP	47
4.3.1 Eletrocatalise do Peróxido de Hidrogênio	59
5. CONCLUSÕES	65
REFERÊNCIAS	66
ANEXO 1 - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS	73

1. INTRODUÇÃO

1.1 POLÍMEROS CONDUTORES

Polímeros condutores (PC) foram descobertos no início do ano de 1977 por MacDiarmid e colaboradores no tratamento do Poliacetileno com iodo acarretando em um aumento de condutividade do material, inesperado para a época. A descoberta resultou em um novo campo de pesquisa de materiais. Tal classe passou a ser conhecida como polímeros condutores ou metais sintéticos. (CHIANG *et al.*, 1977; DAS; PRUSTY, 2012) Mesmo com aumento de condutividade a maioria dos PCs possuem valores menores que as dos metais (aproximadamente 10^4 S cm^{-1} , ressalva-se algumas exceções como Poliacetileno), e significativamente maiores que os isolantes ($<10^{-14} \text{ S cm}^{-1}$), como ilustrado na Tabela 1.

Tabela 1. Estrutura e valores de condutividade elétrica de alguns PC. Fonte: (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; MAIA *et al.*, 2000)

PC	Condutividade (S cm^{-1})
 <p>Poliacetileno</p>	$10^3 \text{ a } 10^6$
 <p>Polianilina</p>	$10 \text{ a } 10^3$
 <p>Polipirrol</p>	600
 <p>Politiofeno</p>	200
 <p>Poli(p-fenileno)</p>	500

A condutividade está intrinsicamente ligada a uma propriedade comum a todos os PCs que consiste na presença de ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia polimérica, formando assim longos sistemas π conjugados. A conjugação permite que os PCs tenham propriedades excepcionais como por exemplo: propriedades elétricas, magnéticas e óticas típicas de metais, mas com processabilidade e características mecânicas de polímeros. (LU, XIAOFENG *et al.*, 2011) As propriedades magnéticas estão ligadas aos elétrons desemparelhados (pôlarons) que surgem de processos de dopagem dos PCs e as propriedades óticas devido a novas regiões de transição no interior do *band gap*.

A conjugação pode ser exemplificada pela molécula modelo, 1,3-butadieno, ilustrada na Figura 1. Nesta imagem é representada a ligação π sendo realizada pelos orbitais p_z do átomo de carbono e a interação entre os orbitais confere o caráter de deslocalização de elétrons, já a ligação σ é responsável pela estrutura da cadeia polimérica devido a fortes ligações entre os orbitais sp^2 dos átomos de carbono.

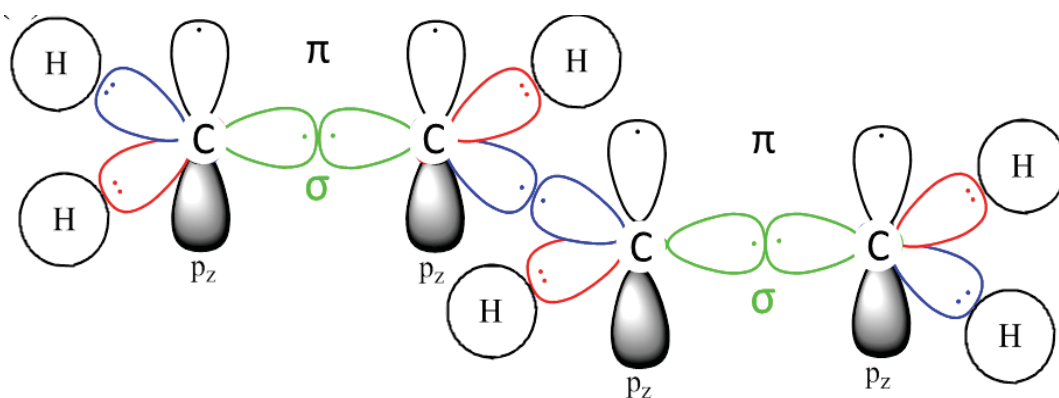


Figura 1: Modelo estrutural do 1,3-butadieno.

Extrapolando essa ideia para longas cadeias, como a de um PC, tem-se a presença de inúmeros orbitais p_z interagindo entre si e dando origem a duas bandas. A primeira chamada de banda de valência (BV - menor energia e ocupada) e a segunda banda de condução (BC - maior energia e desocupada) ilustradas na Figura 2.

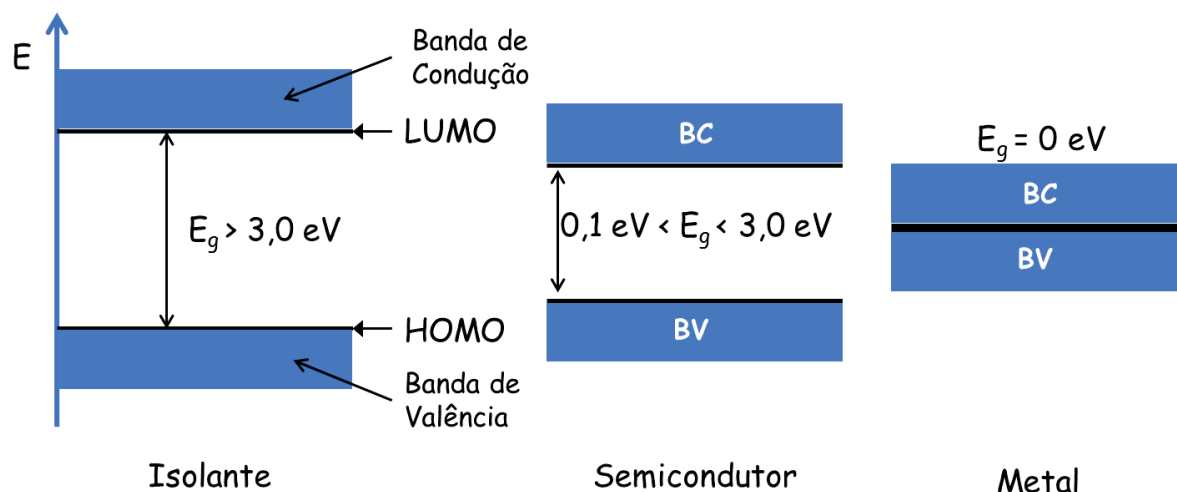


Figura 2: Diagrama de energia de diferentes materiais. $E_g > 3,0 \text{ eV}$ para isolantes; $0,1 < E_g < 3,0 \text{ eV}$ para semicondutores e $E_g = 0$ para metais. Fonte: (MOLAPO *et al.*, 2012)

O preenchimento dos orbitais na BC é o que confere aos materiais o comportamento condutor e a energia que separa as bandas é denominada energia do *band gap* (E_g), o qual determina as propriedades em grande parte dos materiais. O valor para materiais isolantes é maior que 3,0 eV, semicondutores entre 0,1 e 3,0 eV e para metais há pontos de contato, portanto, *band gap* igual a zero, conforme destacado na Figura 2. (MOLAPO *et al.*, 2012) O valor encontrado para os diversos PC pode variar entre 1 a 3,5 eV. (BREDAS; STREET, 1985a) A transição do OM (Orbital Molecular) HOMO (*highest occupied molecular orbital*) para o OM LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) está correlacionada com a alternância de posição das ligações simples e duplas, sendo assim, ligada ao movimento de elétrons. Porém, nos PCs essa mobilidade eletrônica é obtida somente com o processo de dopagem.

1.2 DOPAGEM DE POLÍMEROS CONDUTORES

O conceito de dopagem é o tema único e central que distingue os PCs, podendo ter características de isolantes a metais dependendo do nível de dopagem. A condutividade pode ser variada em várias ordens de grandeza, como por exemplo: a base esmeraldina da polianilina (PANI) e o trans-(CH)_x podem ser facilmente transformados em materiais condutores somente com o controle do nível de dopagem, exemplo ilustrado na Figura 3. (MACDIARMID, 2001)

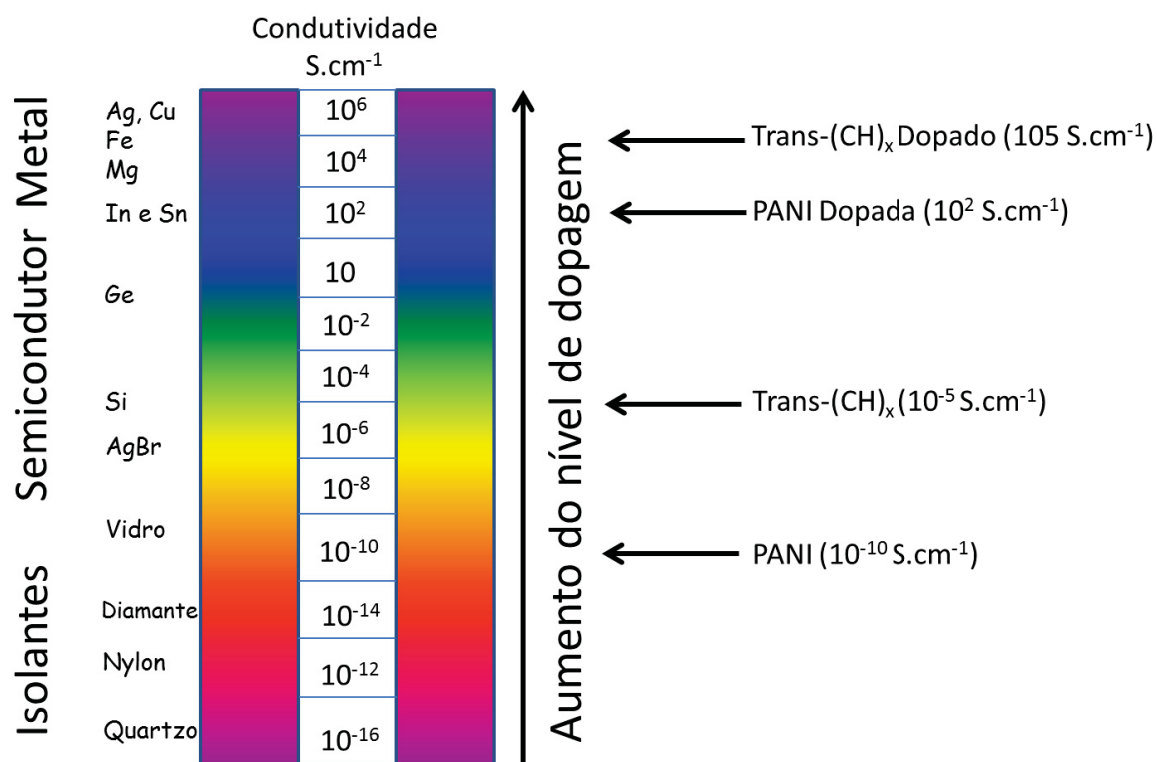


Figura 3: Alteração da condutividade elétrica de PC com o controle do nível de dopagem. Fonte: (MACDIARMID, 2001)

O método de dopagem consiste na oxidação (dopagem tipo p) ou redução (dopagem tipo n) da cadeia polimérica quando exposta a agentes oxidantes ou redutores (dopantes). Os dopantes são incorporados entre as cadeias poliméricas, porém não fazem parte da estrutura e podem assim serem removidos com aplicação de um determinado potencial. Fenômeno responsável pela reversibilidade e o que possibilita maior controle do material sem a modificação permanente da estrutura. (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014)

O processo de dopagem do tipo-n ou tipo-p é ocasionado pela reação redox no material e, conseqüentemente, a geração de cargas na cadeia responsáveis por distorções eletrônicas e reticulares também conhecidas como pôlarons, bipôlarons e sólitons. (KUMAR; SHARMA, 1998; PRON; RANNOU, 2002) A distorção eletrônica é ocasionada devido ao processo redox no orbital de fronteira HUMO, o que acarreta em uma carga localizada que interfere no distanciamento das ligações da molécula gerando assim uma distorção reticular da cadeia.

O sólito é um modelo proposto por Su e colaboradores para explicar a condutividade do poliacetileno é baseado na existência de defeitos estruturais na estrutura polimérica com formação de radicais no estado não dopado. O defeito no poliacetileno é chamado de sólito neutro sendo a ocupação de um estado eletrônico semipreenchido na região intermediária do *band gap*, Figura 4. (ZOPPI; DE PAOLI, 1993)

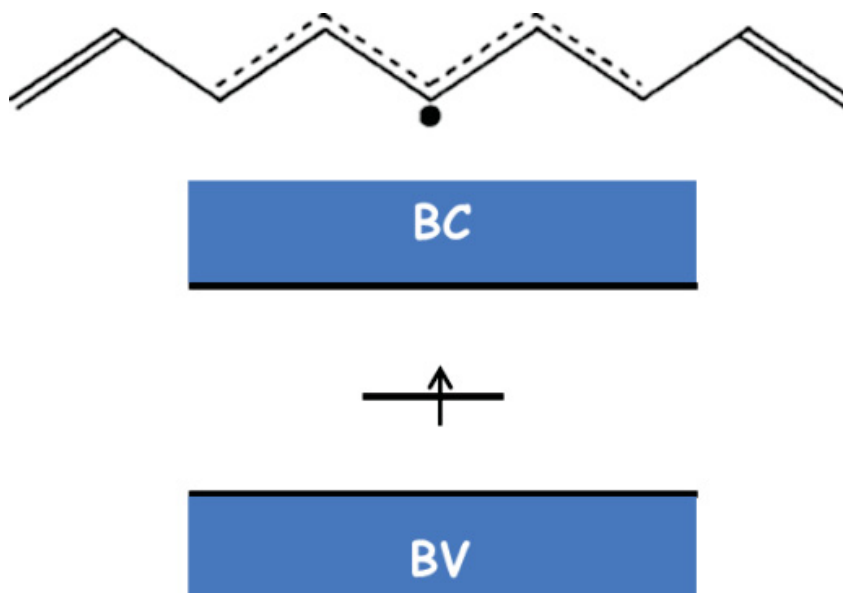


Figura 4: Representação esquemática do sóliton neutro para o poliacetileno. Fonte: (ZOPPI; DE PAOLI, 1993)

O modelo utilizado para o poliacetileno não explica a condutividade para outros PC como por exemplo para o polipirrol (PPI). Para esse caso o processo de dopagem remove elétrons da BV para uma região intermediária do *band gap*, levando na formação do cátion radical localizado, sendo estabilizado com uma deformação local de forma a tentar deslocalizar a carga, ilustrado na Figura 5(A).

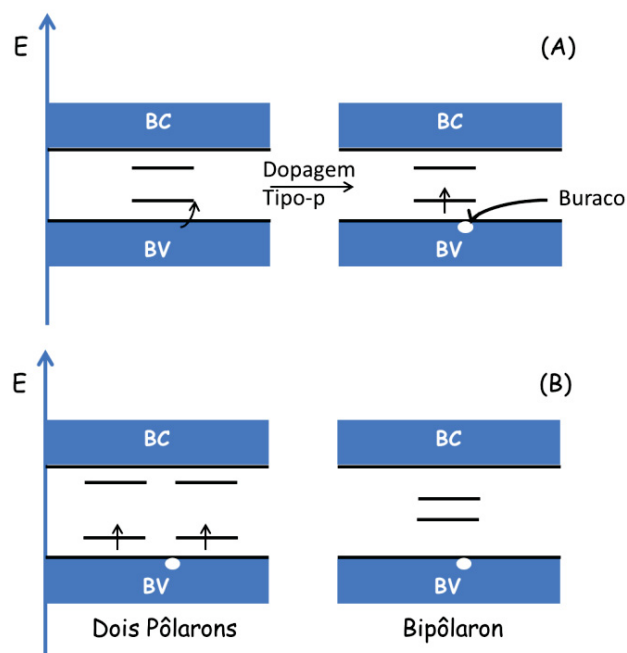


Figura 5: Estrutura de banda da cadeia polimérica com: (A) formação do polaron e (B) dois pôlarons ou um bipolaron. Fonte: (BREDAS; STREET, 1985a)

A formação dos pôlarons na cadeia polimérica não é limitada, e acontecem independente em uma mesma cadeia. O bipolaron é resultado de mais uma retirada de

elétron no primeiro nível polarônico, ou seja, é a retirada do elétron desemparelhado do *band gap*. A formação de um bipôlaron é favorecida termodinamicamente devido a repulsão coulômbica entre os dois pares de elétrons dos pôlarons, entretanto a coexistência dos pôlarons é possível devido a blindagem do contra-íon inserido na cadeia polimérica. (BREDAS; STREET, 1985b; KERTESZ; CHOI; YANG, 2005)

O modo de condutibilidade elétrica em PC é diferente dos semicondutores devido a alta cristalinidade e pureza apresentada pelos semicondutores, os PCs diferentemente dos semicondutores apresentam regiões defeituosas em sua estrutura dificultando a mobilidade dos elétrons. Os portadores de elétrons neste caso não são os pares elétron-buraco, como nos semicondutores, e sim os defeitos carregados do tipo pôlaron/bipôlaron na cadeia polimérica ou sobreposição de orbitais p_z da cadeia polimérica. Ao atingir elevados níveis de dopagem a presença dos pôlarons e bipôlarons é aumentada drasticamente acarretando na formação de bandas, explicação similar para a formação da BV e BC. E alguns casos pode existir contato entre as duas bandas explicando assim o comportamento metálico para alguns PC.

A estabilização dos pôlarons e bipôlarons ocorrem na cadeia com a inserção de contra-íons da solução, esses quando apresentam baixa mobilidade mantem um contato lateral com a cadeia polimérica e possibilitando assim a transferência eletrônica. Porém, ao existir barreiras amorfas entre os contra-íons a condutibilidade ocorre pelo método de *hopping* que é o “salto” entre as regiões cristalinas. A Figura 6 ilustra uma região representativa da superfície polimérica apresentando diferentes condutividades na superfície. (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014; WAN, 2008)

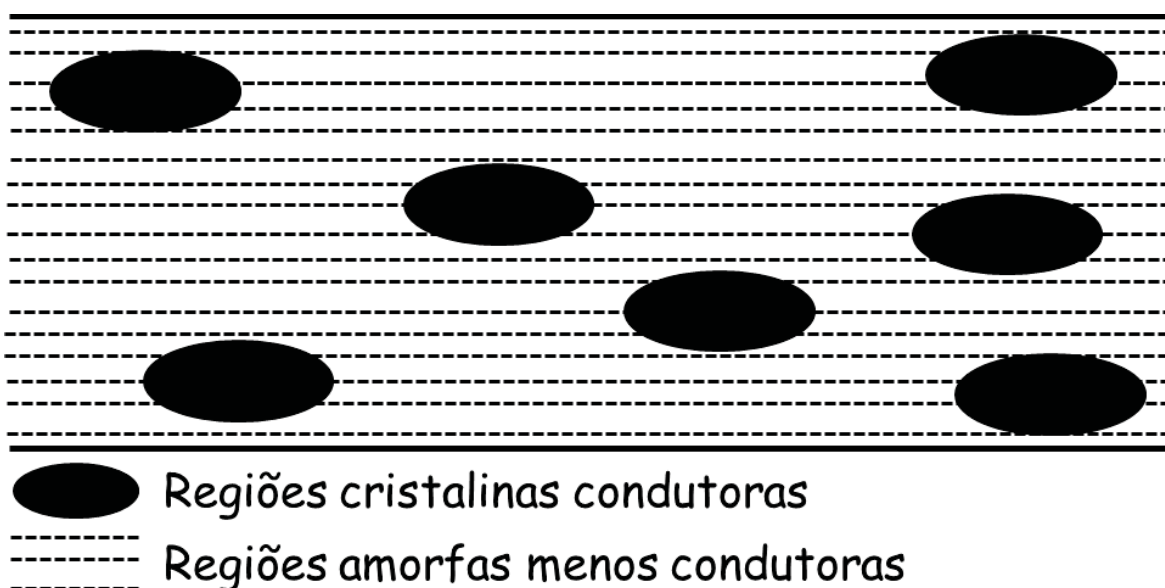


Figura 6: Regiões cristalinas condutoras em uma grande área amorfa menos condutora.

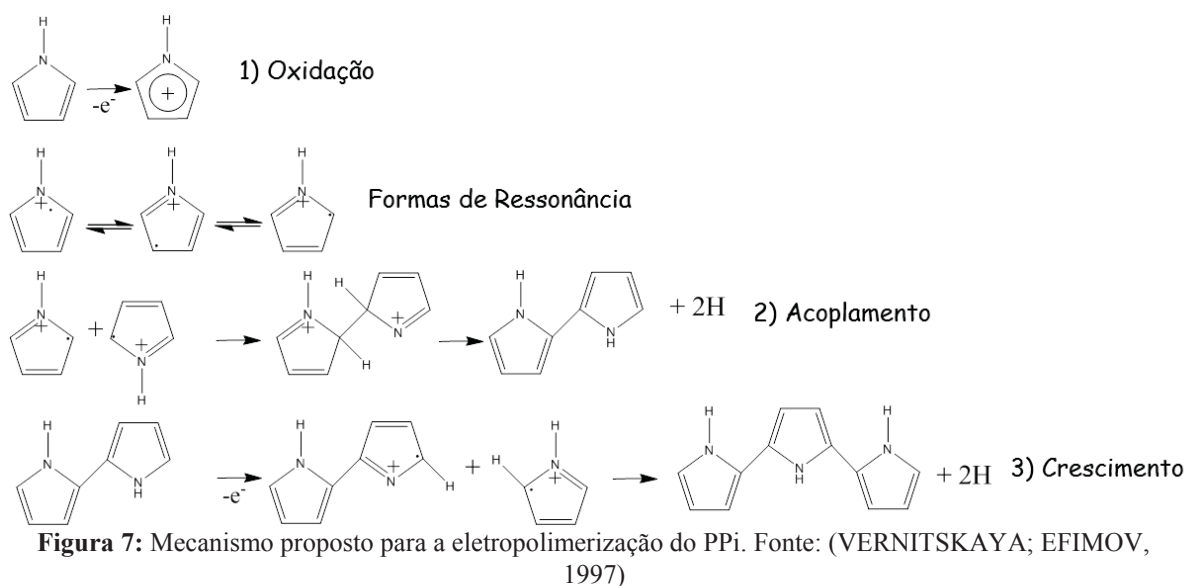
1.3 POLIPIRROL

Dentre os PCs, o PPI é um dos mais estudados devido a alta condutividade, (DALL'ANTONIA *et al.*, 2002) estabilidade química e (CETINER *et al.*, 2010) fácil preparação. O PPI pode ser facilmente obtido por síntese química, eletroquímica ou fotoquímica (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014). A síntese química é realizada empregando um oxidante, como por exemplo: persulfato de amônio ou cloreto de ferro, que promove a polimerização do monômero pirrol (Pi). Essa síntese é utilizada prioritariamente para produção em grandes escalas. (DEIVANAYAKI *et al.*, 2013) Já a síntese eletroquímica pode ser realizada por diversos métodos eletroquímicos, como por exemplo: voltametria cíclica, potenciostática (potencial constante) e potenciodinâmica (potencial variável). A síntese eletroquímica é bastante utilizada para pesquisas científicas devido a simplicidade da técnica, permitem também o controle da espessura e controle do nível de dopagem.

Na polimerização química do PPI o material é obtido por meio do contato entre o monômero e o oxidante, esse deve possuir potencial de redução suficiente para oxidação do monômero. As propriedades dos filmes obtidos são dependentes da razão molar monômero/oxidante, temperatura, tempo de polimerização e solvente. (SILVA, 2009) O método apresenta algumas desvantagens como: impossibilidade de controle de espessura e a estabilidade e condutividade tornam-se mais complexas para controle, entretanto, alguns trabalhos reportam filmes produzidos quimicamente com melhores propriedades reticulares e cristalinas se comparadas aos filmes eletroquímicos. (LIBMAN; SHANZER, 1997)

A síntese eletroquímica fornece algumas vantagens em relação a polimerização química, como por exemplo: controle de massa e espessura, rendimento próximo a 100% em relação a carga além de possibilitar o controle das propriedades do filme durante a síntese. (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997) As propriedades mecânicas e eletrônicas do PPI eletropolimerizado são altamente dependentes das condições de síntese como: tipo de substrato, potencial de eletropolimerização, densidade de corrente, assim como a natureza e concentração da solução de síntese. (DALL'ANTONIA *et al.*, 2002)

O mecanismo de reação para a eletropolimerização é amplamente estudado, mas ainda não há um completo entendimento e consenso. Um dos mecanismos mais aceitos atualmente propõe uma divisão da eletropolimerização em 3 etapas: oxidação do monômero, acoplamento e crescimento da cadeia, conforme ilustrado na Figura 7.



A primeira etapa de oxidação do monômero ocorre na superfície do eletrodo produzindo cátion radicalar deslocalizado no anel pirrólico, o produto formado apresenta ressonância e pode apresentar outras diferentes formas o que pode alterar a forma de crescimento do PPI. 2) O acoplamento ocorre com a formação do dímero liberando dois prótons, os dímeros formados apresentam forte conjugação e são oxidados mais rapidamente que os monômeros. 3) O crescimento a PPI ocorre na terceira parte com a inclusão de um monômero oxidado ao oligômero formado. Alguns pesquisadores discordam da formação dos dímeros devido a junção dos dois prótons que apresentam grande repulsão, porém estudos cinéticos utilizando reagentes isotópicos com armadilhas para os radicais verificou ser essa a reação mais provável. (VERNITSKAYA; EFIMOV, 1997)

Como se pode analisar o método de síntese é fundamental para obtenção de PCs altamente condutores e reprodutíveis, por isso a escolha do modo de polimerização é fundamental. A técnica escolhida é diretamente ligada ao nível de qualidade do material obtido devido aos diferentes ordenamentos moleculares possíveis. A polimerização do PPI tida como ideal ocorre com a ligação dos átomos de carbono 2 e 5 do anel pirrólico maximizando assim a conjugação. (MAIA *et al.*, 2000) Porém, outras conjugações podem ser observadas. Na síntese química a presença do oxidante pode acarretar em oxidação em posições diferentes ou a formação de grupamentos na cadeia polimérica (grupamento carboxila, hidrogenação ou grupamentos OH). Na síntese eletroquímica o fluxo de corrente no polímero pode acarretar em formações de cadeias policonjugadas ou processos de degradação, conforme ilustrado na Figura 8.

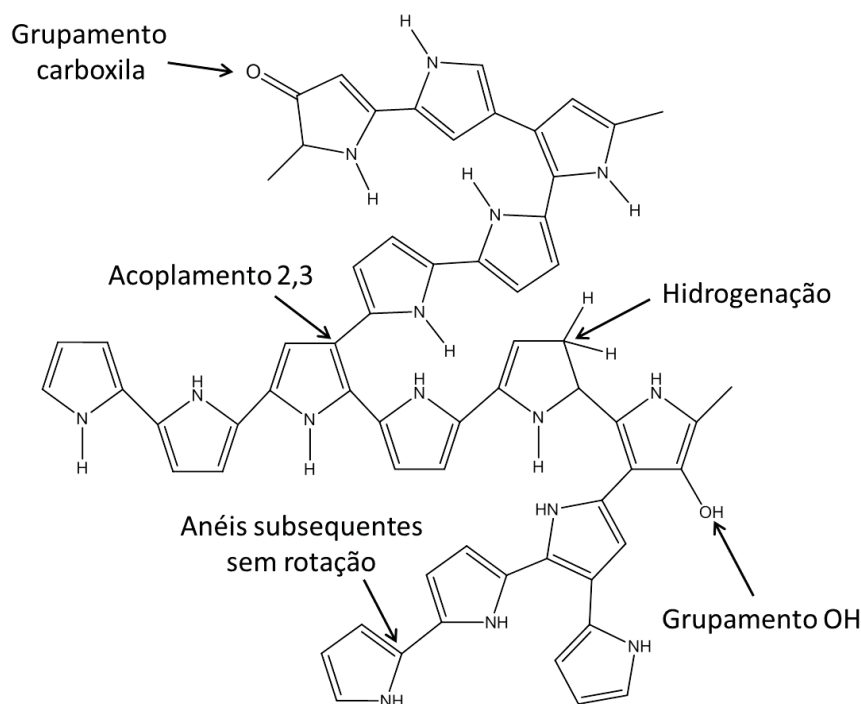


Figura 8: Possíveis defeitos do PPI. Fonte: (MAIA et al., 2000)

Devido a inúmeros interferentes na obtenção de PCs inúmeras variáveis de síntese foram propostas para o controle do material. Dentre essas a síntese eletroquímica com o uso da radiação ultrassônica (sonoquímica) intensificou-se com o passar dos anos devido a obtenção de filmes com propriedades aprimoradas, como por exemplo: aumento do nível de dopagem, materiais mais resistentes, homogeneidade, entre outros. (DEJEU *et al.*, 2010; ET TAOUIL *et al.*, 2011) Tais características são obtidas devido à fonte de energia do ultrassom que apresenta condições reacionais diferenciadas (altas temperaturas e pressões em um curto período) que não podem ser fornecidas por outros métodos. (BANG; SUSLICK, 2010)

1.4 SONOQUÍMICA

A radiação ultrassônica corresponde a uma onda com frequência entre 15 kHz a 1 GHz, a qual não é detectada pelo ouvido humano, com velocidade em líquidos de aproximadamente 1500 m/s e comprimento de onda de 10 a 10^{-4} cm. O estudo do uso do ultrassom em sistemas químicos e biológicos iniciou em 1927 com Loomis e colaboradores (MASON, TIMOTHY J; LORIMER, 1989), porém a técnica só começou a ser utilizada com maior intensidade com o desenvolvimento dos transdutores piezelétricos que possibilitou aprimoramento dos equipamentos obtidos até a época. A aplicação do ultrassom pode ser dividida em duas regiões: alta potência e baixa potência, conforme ilustrado na Figura 9.

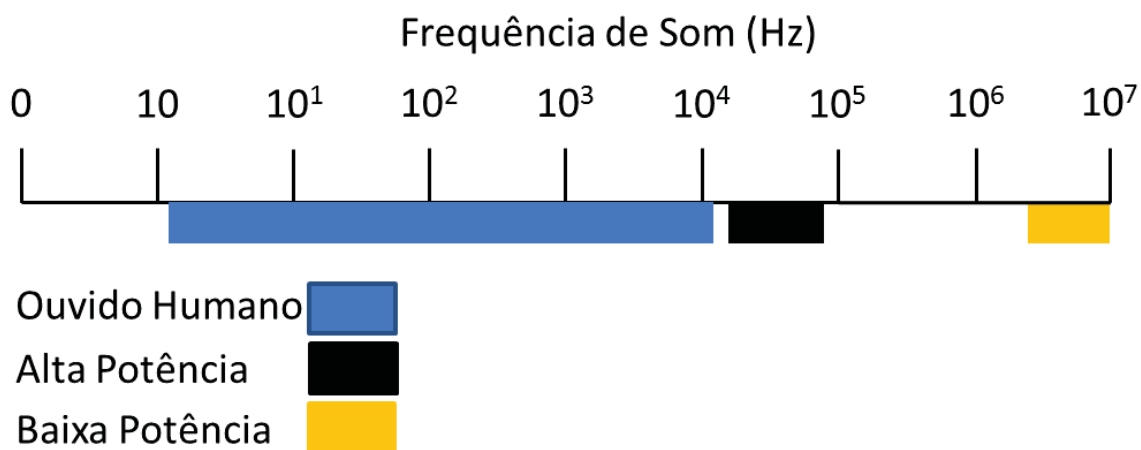


Figura 9: Região de frequência de som.

A região de alta potência (20-100 kHz) é utilizada em reações químicas, pois são responsáveis por mudanças físicas e químicas, como por exemplo: aquecimento e instabilidade em sólidos e interfaces líquido-líquido e líquido-sólido. Algumas aplicações da sonoquímica concentram-se em: sínteses orgânicas, (PATIL *et al.*, 2013) polimerização, (AZEVEDO *et al.*, 2006) sonoluminescência, (SUSLICK, K S, 1990) sonólise, (HE *et al.*, 2007) preparação de catalisadores (MASON, T. J.; LORIMER; WALTON, 1990) e sonoeletrosíntese. (SÁEZ; MASON, 2009) Enquanto a região de baixa frequência (2-10 MHz) é utilizada em caráter não destrutivo, como: diagnósticos técnicos e espessuras de ligas. (LORIMER; MASON, 1987)

As mudanças físicas e químicas nos PCs com o uso do ultrassom não provem da interação direta entre onda/matéria, pois o comprimento de onda do ultrassom não tem dimensões moleculares comparáveis. O fenômeno responsável pelas mudanças é ligado às cavidades acústicas (formação, crescimento e implosão) pela a energia fornecida ao meio no momento da implosão. As cavidades são formadas com a propagação da onda ultrassônica no meio reacional criando ciclos de compressão e expansão no meio, o processo de propagação de ondas ocasiona diferentes pressões devido a natureza da onda mecânica, e durante a etapa de compressão a pressão é positiva e, conseqüentemente, na etapa de descompressão a pressão é negativa chamada também de “vácuo” constituindo-se assim um ciclo de compressão-expansão, (LORIMER; MASON, 1987) representado na Figura 10-A. Quando a diminuição da pressão for suficiente para ocasionar o rompimento das forças de coesão molecular, iniciará nessa condição formação das cavidades acústicas.

O processo pode dar origem a dois tipos de cavidades: as estáveis e as transitórias. As cavidades estáveis oscilam periodicamente no meio e possuem tempo de permanência

de alguns ciclos. As transitórias são formadas da mesma maneira, porém o raio da cavidade aumenta conforme o número de ciclos devido a penetração de gás dissolvido no meio reacional, Figura 10-B. E ao atingirem um tamanho crítico implodem na fase de compressão liberando grande quantidade de calor ao redor, sendo responsável pelas mudanças químicas e físicas no meio. (MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, 2000)

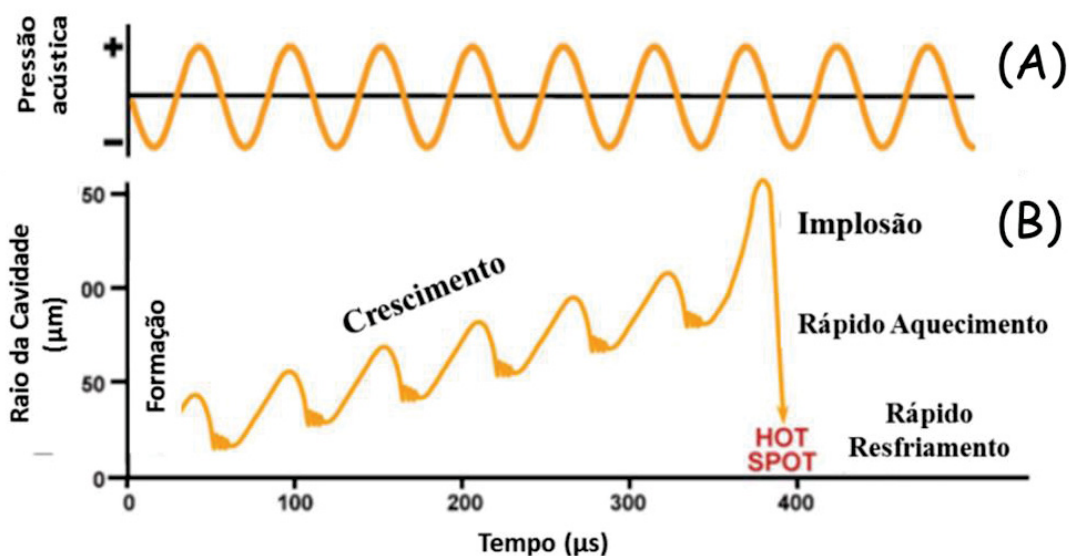


Figura 10: Representação esquemática das transições das cavidades acústicas. (A) Pressão acústica exercida pela onda; (B) Ciclo de compressão-expansão. Fonte: (BANG; SUSLICK, 2010)

As cavidades acústicas são compostas por duas regiões esféricas concêntricas. A primeira referente ao interior é preenchida com vapores de solventes, sendo condicionados a altas temperaturas e pressões. A esta região de temperatura e pressão elevadas é chamada de ponto quente ou *hot spot* (Figura 10-B). A segunda região é referente a uma fina camada líquida em volta dos pontos quentes. Suslick determinou a temperatura, aproximada, efetiva de cada zona com 5075 K dentro da cavidade gasosa e 2000 K na camada líquida limitante, e quando implodidas liberam tamanha quantidade de energia ao meio. (FLINT; SUSLICK, 1991; SUSLICK, K S, 1990) Devido a tais condições extremas ao redor das cavidades acústicas o estudo e a aplicação do ultrassom em diferentes áreas torna-se muito atrativa, como por exemplo: formação de nanomateriais, (GEDANKEN, 2004) reações orgânicas (BARBOZA; SERRA, 1992) e processos eletroquímicos. (GARBELLINI; SALAZAR-BANDA; AVACA, 2008)

O processo de cavitação é um processo físico relacionado aos seguintes parâmetros: frequência, intensidade, temperatura, solvente e pressão. A frequência está interligada aos ciclos de compressão e expansão. Assim, quanto maior a frequência mais rápido o ciclo até

um ponto em que não há diferenciação de compressão e expansão e assim sem formação de cavidades.

A intensidade (I) das ondas ultrassônicas está correlacionada com a pressão acústica (P_A) no meio de propagação, conforme evidenciado na Equação (1) e (2). (ANTONIO *et al.*, 2000)

$$I = P_A^2 / 2rc \quad (\text{Equação 1})$$

$$P_a = P_A \sin 2\pi ft \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: P_a = pressão adicional à pressão hidrostática (P_h) ambiente; P_A = pressão de amplitude máxima da onda; f = frequência da onda; t = tempo; r = densidade do meio; c = velocidade do som no meio.

Conforme pode ser visualizado nas Equações (1) e (2) a intensidade das ondas de ultrassom tem relação direta com a amplitude de vibração da onda ultrassônica. O aumento da amplitude gera um aumento na intensidade de vibração e aumentando também os efeitos de sonicação. (SANTOS; LODEIRO, 2009) A amplitude está correlacionada com o valor máximo e médio de pressão, conforme ilustrado na Figura 11.

Intensidade

Amplitude da onda

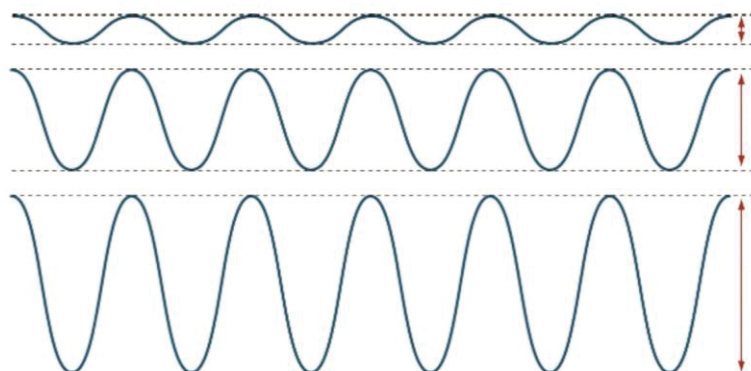


Figura 11: Relação direta do aumento de amplitude com o fenômeno ondulatório.

O incremento de intensidade nem sempre acarreta em efeitos benéficos ao sistema, pois o aumento desenfreado pode ocasionar agitação da solução e não a formação de cavidades além também de possíveis danos ao equipamento.

A temperatura influencia o sistema de duas maneiras opostas. O uso de altas temperaturas ajuda a romper as fortes interações entre soluto-matriz. Além disso, há maiores taxas de difusão em maiores temperaturas. Por outro lado, a cavitação é mais

facilmente alcançada a temperaturas mais baixas quando a energia ultrassônica do gerador é constante. O aumento da temperatura dos solventes aumenta a pressão de vapor, e assim maiores quantidades de solvente na forma de vapor preenchem as cavidades, em seguida, entrando em colapso com menor violência, os efeitos são menos intensos do que o esperado. (MASON, TIMOTHY J.; BERNAL, 2012)

Outro fator que altera o processo de sonicação é a presença de eletrodos. A utilização do ultrassom em sistemas eletroquímicos é diferenciada devido a presença do eletrodo que altera o processo de implosão das cavidades acústicas. A sonicação em processos eletroquímicos apresenta inúmeras vantagens, por exemplo: degaseificação da superfície do eletrodo, interrupção da camada de difusão ocasionando a depleção de espécies eletroativas, aumento do transporte de massa de íons através da dupla camada elétrica e contínua limpeza e ativação da superfície do eletrodo. (MASON, TIMOTHY J.; BERNAL, 2012)

As cavidades quando implodidas próximas à superfície colidem com o eletrodo e devido à proximidade a superfícies há diminuição na temperatura e pressão se comparadas às cavidades em sistemas homogêneos. (MASON, TIMOTHY J.; BERNAL, 2012) Mesmo com condições mais amenas a técnica de sonicação durante a eletropolimerização do PPI foi intensificada nos últimos anos devido ao aprimoramento das propriedades dos filmes obtidos. Alguns trabalhos relataram que os efeitos do ultrassom durante eletrossíntese de PPI pode aumentar o nível de dopagem, formação de materiais mais resistentes e de alta uniformidade. (DEJEU *et al.*, 2010; TAOUIL *et al.*, 2011) As mudanças físicas e químicas com o ultrassom não vem da interação direta entre a onda/matéria, pois o comprimento de onda do ultrassom não tem dimensões moleculares para promover essa interação. O principal efeito da radiação ultrassônica é a criação, crescimento e colapso das cavidades acústicas. (MCNAMARA; DIDENKO; SUSLICK, 1999; SUSLICK, KENNETH S *et al.*, 1996)

Além dos benefícios do ultrassom nos processos eletroquímicos, a sonoquímica também é utilizada na síntese de nanomateriais como: nanoprodutos amorfos, inserção de nanomateriais em materiais de mesoporos, deposição de nanopartículas em cerâmicas e polímeros e formação de estruturas com controle de formato. (GEDANKEN, 2004, 2007) A sonoquímica em nanomateriais está diretamente ligada ao ciclo das cavidades acústicas. Ao entrar em colapso as cavidades acústicas liberam grande quantidade de energia acarretando em elevadas temperaturas ao seu redor em nanosegundos, no entanto altas taxas de resfriamento também são obtidas em torno de 10^{11} K s^{-1} . A síntese de

nanomateriais amorfos com o uso do ultrassom pode ser explicada devido às altas taxas de resfriamento que agem também como um obstáculo para a organização e cristalização dos produtos, devido a isto, nanopartículas amorfas são geralmente obtidas. Ao trabalhar com precursores não voláteis as reações procedem no estado líquido a uma distância de aproximadamente 200 nm das cavidades acústicas, e nessa região a temperatura é inferior do interior das cavidades em torno de 1900 °C estimado por Flint e Suslick, (FLINT; SUSLICK, 1991) porém maior que o restante da solução, possibilitando a formação de nanocristais. Em geral qualquer reação inorgânica com o uso do ultrassom pode formar nanomateriais podendo variar: formato, tamanho, fase sólida e estrutura, mas todos estarão na escala nanométrica. (GEDANKEN, 2004)

1.5 MATERIAIS HÍBRIDOS DE PC E PARTÍCULAS INORGÂNICAS

A combinação de PC com partículas inorgânicas é atualmente comum na literatura. Inúmeros trabalhos relatam essa combinação a fim de aplicar nas mais diferentes áreas. Os PCs são amplamente utilizados como matrizes hospedeiras de espécies inorgânicas, devido a capacidade de imobilização de diferentes espécies na rede polimérica, como nanomateriais inorgânicos e bicompostos. Os materiais formados são combinações de sistemas orgânicos/inorgânicos e possibilitam uma complementação de respostas que não são encontradas de maneira isolada nos materiais originais, a nova combinação é chamada de materiais híbridos. Atualmente os materiais híbridos são uma ótima alternativa para produção de novos materiais para tecnologias que exigem maior multifuncionalidade, como por exemplo: catalisadores, sensores, membranas inteligentes, dispositivos fotovoltaicos, biosensores, cosméticos, liberação controlada de drogas, entre outros. (SANCHEZ *et al.*, 2005) Os materiais híbridos são formados por duas fases: uma denominada matriz (ou contínua) é a que circunda a outra fase e a fase dispersa. Quando uma das fases se apresenta em escala nanométrica, este passa a ser denominado de nano híbrido. A transição de micropartículas para nanopartículas acarreta em grandes mudanças nas propriedades do material. Os nanomateriais apresentam uma vasta área por unidade de volume. (LUO; DANIEL, 2003) Como muitas propriedades químicas e físicas são interligadas com a característica superficial, um material nanoestruturado apresentará diferença substancial a um com dimensões macrométricas de mesma composição. (ZARBIN, 2007)

Os fatores mais importantes que influenciam nas propriedades finais do material híbrido são: relação entre a fração volumétrica dos seus componentes, morfologia das partículas e distribuição de tamanho. Além disso, a interação entre os diferentes componentes nas primeiras camadas a partir da interface podem induzir mudanças na estrutura química ou física do filme, fazendo com que estes efeitos tornem-se particularmente importantes quando a área interfacial onde ocorrem estas interações seja alta. (ROTHON, 1995)

A junção dos materiais orgânicos/inorgânicos apresenta infinitos modos de combinação, e têm como maior objetivo acentuar as propriedades de interesse e eliminar as indesejadas de cada componente. Porém, as novas propriedades não dependem somente das propriedades individuais dos materiais, mas também da morfologia e da interface do material híbrido. Para a preparação aprimorada de nanocompósitos de matriz polimérica há três rotas principais de preparação: 1) mistura simples dos componentes; 2) síntese das nanopartículas *in situ*; 3) polimerização da matriz *in situ*. (ESTEVES; BARROS-TIMMONS; TRINDADE, 2004)

Os PCs são frequentemente relatados como matrizes hospedeiras de partículas inorgânicas devido a capacidade de “encapsulamento”. Inúmeros trabalhos são citados na literatura em que o PPI atua como uma matriz para os mais diversos materiais, como por exemplo: PPI/Ag, (FENG *et al.*, 2007) PPI/NiO, (NALAGE; NAVALE; PATIL, 2013) PPI/Pd, (MAGDESIEVA *et al.*, 2012) PPI/PB, (IKEDA; YONEYAMA, 1989; KARYAKIN, ARKADY A; CHAPLIN, 1994) PPI/Hexacianoferrato de Níquel, (FIORITO, PABLO A.; TORRESI, 2005) PPI/TiO₂, (ARENAS *et al.*, 2013) entre outros. As novas combinações possibilitam inúmeras novas aplicações ou o aprimoramento das existentes. No trabalho em questão o material formado consiste do PPI e Azul da Prússia.

1.6 AZUL DA PRÚSSIA

O Azul da Prússia (AP) pertence à classe de compostos de valência mista devido à presença de metais de transição com diferentes estados de oxidação. Dentre essa classe ressaltam-se os que são os complexos contendo pontes do tipo ciano (CN). O composto mais conhecido nessa classe é o AP que é um composto de coordenação com o átomo de ferro (III) coordenado ao nitrogênio e ferro (II) coordenado ao átomo de carbono sendo comprovado por meio de estudos espectroscópicos chamado de hexacianoferrato de ferro (III) ou também Azul da Prússia com fórmula $(\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3)$. (KARYAKIN,

ARKADY A., 2001) É um sólido altamente insolúvel e pode ser sintetizado pela mistura de átomos de ferro em diferentes estados de oxidação. O composto apresenta estrutura cúbica de face centrada (cfc) com átomos de ferro alternados com oxidação (II) e (III), ilustrado na Figura 12. (LUDI; GUDEL, 1973)

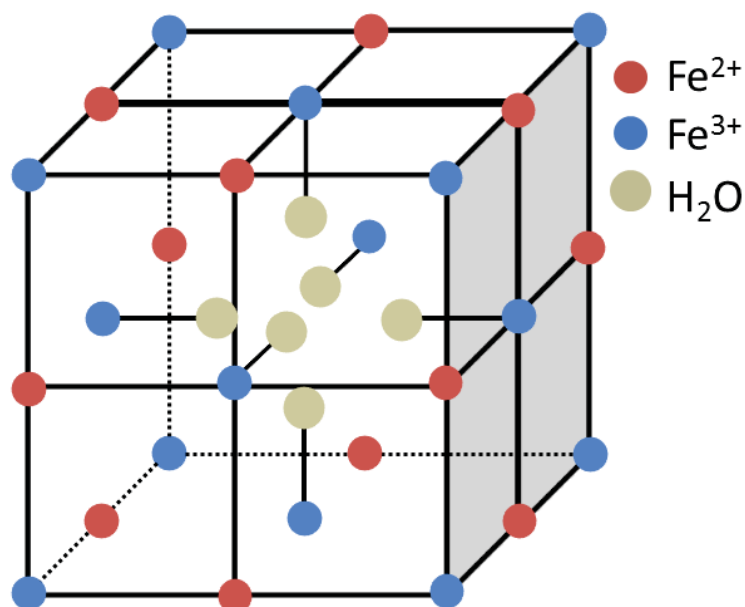


Figura 12: Cella unitária do AP. Demais íons não coordenados não foram inseridos. Imagem adaptada da referência. Fonte: (LUDI; GUDEL, 1973)

A simples mistura mecânica de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} pode levar a formação do AP devido ao baixo valor da constante de solubilidade ($K_{\text{ps}} = 3,3 \times 10^{-41}$) viabilizando uma reação direta de precipitação. Devido ao fácil e rápido método de síntese a forma e tamanho tornam-se de difícil controle. Há atualmente inúmeros métodos de preparo do AP relatados na literatura a fim de obter maior domínio do material obtido. Uma rota proposta para uma forma de síntese otimizada é descrita com o uso do ultrassom. A radiação ultrassônica durante a reação de formação do AP permite o crescimento em facetas com menores valores energéticos produzindo materiais mais simétricos e com maior controle de tamanho. (FIORITO, PABLO A *et al.*, 2005; WU *et al.*, 2006)

Outro método de síntese bastante explorado é o da deposição eletroquímica. A Reação 1 ilustra resumidamente como é obtido o AP de acordo com o método.

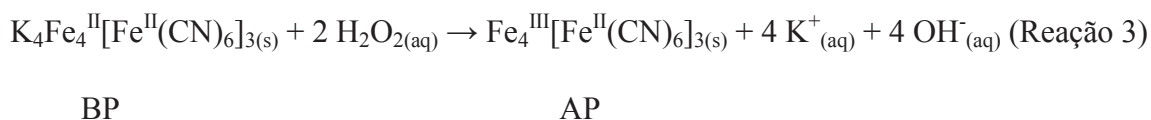
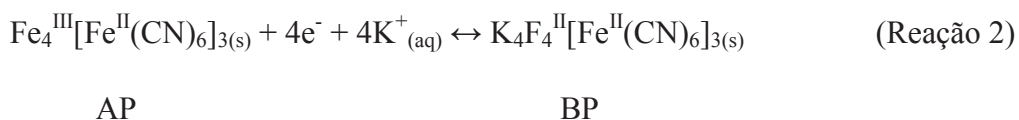


A deposição como ilustrada ocorre com a mistura de soluções aquosas contendo íons Fe^{3+} e $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ e pode ser realizada por diversos métodos eletroquímicos, como por exemplo: controle de corrente (galvanostático), controle de potencial (potenciostático) e por voltametria cíclica. Entretanto o método eletroquímico ainda apresenta dificuldades,

como: baixa taxa de adesão, perda de contato elétrico e a irreversibilidade eletroquímica com mudanças de pH podem comprometer a utilização dos filmes. (ITAYA; SHOJI; UCHIDA, 1984)

No trabalho em questão foi preparado o material híbrido de PPI e AP afim de aprimorar as propriedades dos materiais para uma possível aplicação como biosensor. O preparo de tais materiais não é novidade e outros pesquisadores já estudaram a eletrodeposição em conjunto. (FENG *et al.*, 2007; KARYAKIN, ARKADY A.; CHAPLIN, 1994; LU, W; WALLACE; KARAYAKIN, 1998) A combinação desses materiais é possível devido a eletropolimerização do PPI que forma cargas (oxidação do monômero/oligômero) positivas e os ânions presentes em solução atuam como dopantes do PC formado. Os ânions podem servir para agregar funções especiais aos filmes como no caso do AP que apresenta comportamento eletrocatalítico frente ao peróxido de hidrogênio. (ITAYA; SHOJI; UCHIDA, 1984)

A resposta eletrocatalítica do AP é extensamente estudada por inúmeros trabalhos e possibilitou a detecção do peróxido em sistemas em baixos potenciais. (FIORITO, PABLO A *et al.*, 2005; HORNOK; DÉKÁNY, 2007; KARYAKIN, ARKADY A.; KARYAKINA; GORTON, 1998; MOKRUSHINA *et al.*, 2013) O peróxido de hidrogênio é um subproduto de vários processos enzimáticos e também matéria-prima de diversos processos industriais, (SITNIKOVA *et al.*, 2011) por isso a determinação e seletividade têm sido investigadas por inúmeros pesquisadores. O primeiro trabalho proposto com o uso do AP para a detecção do peróxido de hidrogênio foi proposto por Karyakin em 1994. (KARYAKIN, ARKADY A.; GITELMACHER; KARYAKINA, 1994) O AP apresenta comportamento catalítico devido a sua forma reduzida o Branco da Prússia (BP). A redução de AP para BP é descrita na Reação 2 e a Reação 3 descreve o processo eletrocatalítico.



Como elucidado o uso do ultrassom pode incrementar de diversas maneiras a síntese e a eletrodeposição de PCs em especial o PPI. O ultrassom permite a obtenção de materiais com novas ou melhores propriedades como para o AP em que a síntese na presença do ultrassom permitiu o crescimento em facetas com menores valores

energéticos. Neste sentido no presente trabalho será avaliado os efeitos do ultrassom na eletrodeposição do PPI e nos materiais híbridos de PPI e AP a fim de compreender os efeitos da presença do ultrassom e das diferentes amplitudes durante a eletropolimerização do PPI.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

-Síntese e caracterização de nanoestruturas híbridas a partir de polímeros condutores e partículas inorgânicas assistidas pela radiação ultrassônica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

-Caracterização dos filmes formados de PPI/DBS⁻ por técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e morfológicas;

-Correlacionar as propriedades dos filmes de PPI/DBS⁻ sonificados com a literatura;

-Avaliar as diferentes formas de síntese de AP incorporadas ao filme polimérico com e sem a radiação ultrassônica;

-Avaliar as propriedades dos filmes híbridos de PPI e nanopartículas metálicas por meio das técnicas de caracterização eletroquímica, espectroscópicas e de morfologia.

-Aplicação dos filmes híbridos de PPI e nanopartículas metálicas com e sem a radiação ultrassônica frente a eletrocatalise do peróxido de hidrogênio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Foram utilizados neste trabalho, pirrol (Aldrich) destilado sob pressão reduzida, dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS – Aldrich), HCl (Synth), ferrocianeto de potássio (Synth), ferricianeto de potássio (Synth) e cloreto de potássio (Synth). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Milli-Q).

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram obtidas no laboratório nacional de luz síncrotron (LNLS-Campinas) no microscópio FEI-QUANTA 650 FEG e no microscópio eletrônico de varredura FEI-QUANTA 450 FEI localizado no Centro de Microscopia Eletrônica na Universidade Federal do Paraná (CME-UFPR). Ambos tiveram as seguintes condições de trabalho: potencial de 5 kV, *spot size* de 3 mm e *work distance* de 10 mm e acessório de desaceleração de feixe entre 1,0 kV e 4,0 kV. Para a análise, pelo menos cinco diferentes pontos por eletrodo foram recolhidos de modo a garantir a homogeneidade de diferentes sínteses.

A Espectroscopia Raman foi realizada no espectrofotômetro Raman Renishaw acoplado a um microscópio ótico. Uma lente objetiva de 50X foi utilizada nos experimentos. A linha de excitação utilizada foi a do laser de He-Ne (632,8nm, 1,96eV) com potência menor que 0,5mW. As caracterizações no MEV e do Raman foram realizadas com o eletrodo de trabalho o substrato ITO (óxido de estanho-índio da Delta Technologies, $R < 15 \Omega \text{ cm}^{-2}$).

Os testes de Voltametria Cíclica (VC) foram realizados no potenciostato Autolab PGSTAT 30 com velocidades de varredura e eletrólitos especificados em cada metodologia.

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foi realizada no potenciostato IviumStat. Os eletrodos foram previamente polarizados em diferentes potenciais por 30 segundos entre a aplicação do potencial AC (10 mV), a fim de garantir as condições estacionárias.

Os eletrodos utilizados nos ensaios eletroquímicos e na eletrocatalise foram eletrodo de trabalho (ET): disco de platina ($A = 0,0314 \text{ cm}^2$); eletrodo de referência (ER): Ag/AgCl/ $\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$; contra eletrodo (CE): fio de Platina.

Para os ensaios com a radiação ultrassônica utilizou o equipamento Sonics Vibra Cell com frequência de 20 kHz com as seguintes amplitudes de ultrassom: 0%, 20 %, 40 % e 60 %.

3.1 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/DBS⁻

A eletropolimerização do PPI foi realizada em uma solução de dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS) e pirrol (Pi), com concentrações de 20 mmol L⁻¹ e 50 mmol L⁻¹, respectivamente. Sendo realizada na célula de três eletrodos adaptada, conforme ilustrada na Figura 13.

A deposição do material foi realizada no potenciostato Microquímica no modo potenciostático aplicando o potencial de +1,0 V vs Ag/AgCl/Cl_(sat)⁻ com controle de carga de: 5 mC (160 mC cm⁻²), 15 mC (477 mC cm⁻²) e 25 mC (796 mC cm⁻²). A síntese para cada carga foi realizada com diferentes amplitudes de ultrassom: 0 %, 20 %, 40 % e 60 % US. A aplicação do ultrassom foi realizada por meio da imersão da sonda de titânio em um orifício específico da vidraria (Figura 13) contendo água deionizada a uma profundidade de aproximadamente 1 cm. O procedimento metodológico realizado resumido é representado na Figura 14.

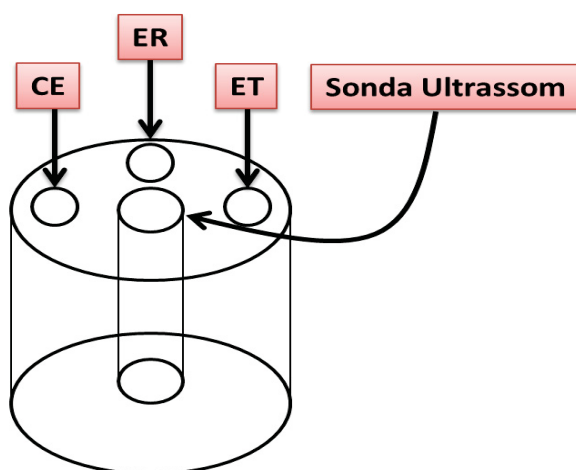


Figura 13: Esquema representativo da célula eletroquímica utilizada na síntese eletroquímica do PPI com a presença da radiação ultrassônica. CE: Contra Eletrodo; ER: Eletrodo de Referência; ET: Eletrodo de Trabalho.

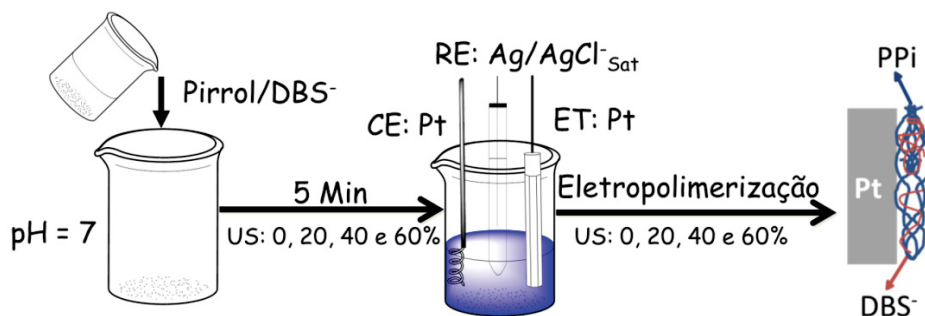


Figura 14: Esquema experimental de preparação do PPI/DBS⁻ com diferentes amplitudes de ultrassom.

3.1.1 Caracterização dos filmes PPi/DBS⁻

A caracterização dos filmes obtidos foi realizada por: VC, MEV, EIS e espectroscopia Raman. A VC foi realizada em eletrólito de KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura: 5, 15, 25, 50 e 100 mV s^{-1} em uma janela de potencial de -0,7 a 0,4 V. A EIS foi realizada em eletrólito de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos potenciais: -0,6, -0,55, -0,5, -0,45, -0,4, -0,3 V. A caracterização por Raman e MEV foi realizada com os filmes depositados em ITO a fim de possibilitar a utilização dessas técnicas. Nestes casos a deposição ocorreu com os mesmos parâmetros experimentais que para as caracterizações eletroquímicas.

3.2 ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPi/AP e PPi/nano-AP

A síntese do filme híbrido de PPi e AP ocorreu de duas formas distintas: 1) ciclagem do filme de PPi/[Fe(CN)₆]³⁻ em uma solução contendo Fe³⁺; 2) deposição direta do polímero em meio contendo AP previamente sintetizado na presença e ausência do ultrassom para ambos os métodos.

O primeiro método de deposição ocorreu com a aplicação do potencial de +1,0 V vs Ag/AgCl/Cl_(sat) até atingir carga de deposição de 160 mC cm^{-2} . A eletropolimerização ocorreu na cela eletroquímica ilustrada pela Figura 13 em meio reacional contendo pirrol a 50 mmol L^{-1} e hexacianato de ferro (III) a 25 mmol L^{-1} em pH 3, acidificada com HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, formando assim o filme PPi/[Fe(CN)₆]³⁻.

Após a deposição dos filmes PPi/[Fe(CN)₆]³⁻ formou-se o AP no interior por meio de VC. O meio reacional para síntese do AP é composto de cloreto de potássio (KCl) a 80 mmol L^{-1} , cloreto de ferro (FeCl₃) a 5 mmol L^{-1} em pH 3. A VC de formação do AP teve velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} em uma janela de potencial de -0,15 a 0,5V, procedimento com continuidade até que houvesse estabilização dos voltamogramas obtidos. O filme formado foi nomeado de PPi/AP. O procedimento experimental resumido é ilustrado na Figura 15.

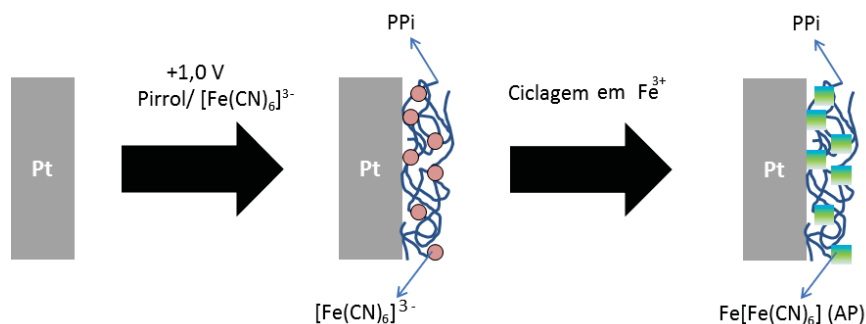


Figura 15: Ilustração da síntese eletroquímica do filme híbrido PPI/AP.

O segundo método de síntese ocorreu com a deposição direta do PPI com o AP. A síntese do AP foi realizada pela mistura de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ a $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e FeCl_3 a $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, sob agitação por 4 minutos e em pH 3, acidificado com HCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após o tempo adicionou-se a solução 5 mL pirrol com concentração final de 25 mmol L^{-1} , e após mais 1 minuto iniciou a deposição do material no eletrodo de trabalho de Pt. A eletropolimerização ocorreu com a aplicação do potencial de +1,0 V vs $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ até obtenção da carga de 160 mC cm^{-2} . O filme formado foi nomeado de PPI/nano-AP. O procedimento experimental, resumido, é ilustrado na Figura 16.

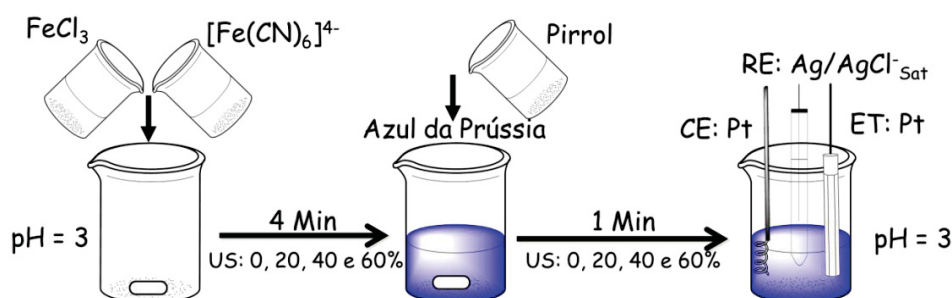


Figura 16: Metodologia de síntese eletroquímica do filme híbrido PPI/nano-AP.

Ambos os eletrodos modificados $\text{PPI}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $\text{PPI}/\text{nano-AP}$ foram sonicados com a imersão da sonda de titânio (profundidade de 1 cm) na vidraria específica, conforme ilustrado na Figura 13. Os eletrodos também foram modificados na condição de silêncio, ou seja, sem a presença da radiação ultrassônica a fim de comparação.

3.2.1 Caracterização dos filmes PPI/AP e PPI/nano-AP

A caracterização dos filmes de PPI/AP e PPI/nano-AP foi realizada por meio das técnicas: VC, Raman, MEV e EIS. A VC foi realizada com velocidades de varredura de: 1, 5, 15, 25, 50 e 100 mV s^{-1} na janela de potencial de -0,15 a 0,5 V, e também a 5 mV s^{-1} na janela de potencial de -0,7 a 0,4 V, em ambos os casos utilizou o KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito em pH 3. A caracterização por Raman e MEV foi realizada com os filmes

depositados em ITO a fim de possibilitar a utilização dessas técnicas. Nestes casos a deposição ocorreu com os mesmos parâmetros experimentais que para as caracterizações eletroquímicas.

3.2.2 Eletrocatalise do H_2O_2

O ensaio eletrocatalítico foi realizado utilizando a técnica de VC com adições de alíquotas de 50 μL de H_2O_2 com concentração de adição de 0,5 mmol L^{-1} , seguidas de agitação para homogeneização, em solução de KCl a 0,1 mol L^{-1} em meio com pH 3, acidificado por HCl a 0,1 mol L^{-1} . O ensaio foi realizado com velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} em uma janela de potencial de -0,15 a 0,5V. Nos eletrodos de PPI/nano-AP a 160 mC cm^{-2} a 0, 20 %, 40 % e 60 % US.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 EFEITO DO ULTRASSOM NA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/DBS⁻

O uso do ultrassom durante a eletropolimerização do PPI é descrito na literatura como a formação de materiais mais homogêneos e mais densos se comparados aos sem ultrassom, conforme previamente discutido. (DEJEU *et al.*, 2010; ET TAOUIL *et al.*, 2011, 2013; FRUTOS; OTERO; ROMERO, 2007) Afim de verificar a morfologia dos filmes obtidos realizou a caracterização por MEV e na Figura 17 estão ilustradas as imagens obtidas nas amplitudes de ultrassom (US): 0 %, 20 %, 40 % e 60 % para o filme de 160 mC cm⁻². Verifica-se que a morfologia dos filmes são condizentes com a literatura a qual relata que eletropolimerização do PPI com ânions grandes, como o DBS, acarreta na formação de glóbulos ou também como chamados “*cauliflower*”. (PATOIS *et al.*, 2011; VIAU *et al.*, 2014)

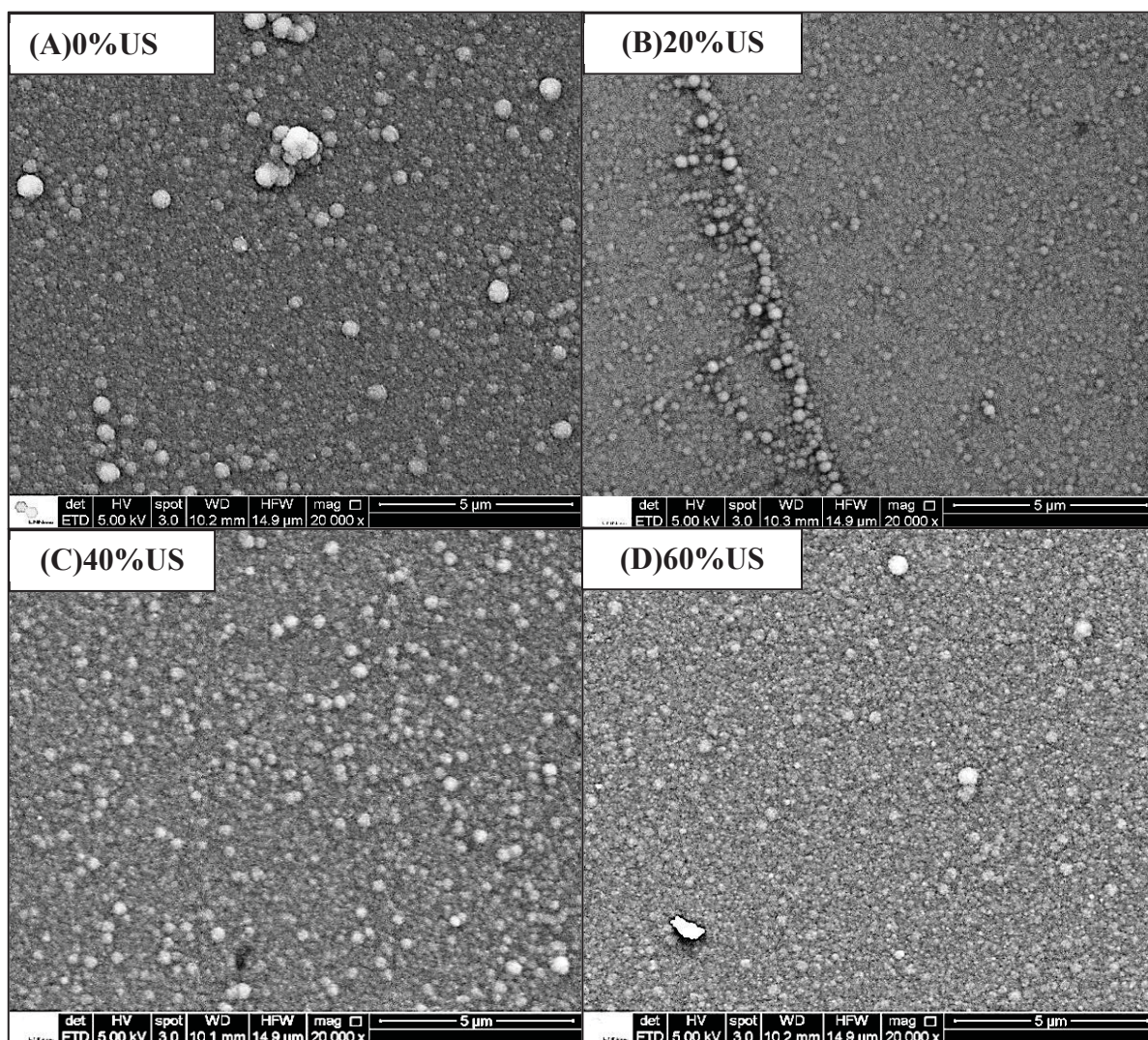


Figura 17: Imagens representativas de MEV dos filmes de PPI/DBS⁻ 160mC cm⁻². (A) sem radiação ultrassônica (0 %); (B) 20 %; (C) 40 % e (D) 60 % de amplitude de radiação ultrassônica (US).

O uso das maiores taxas de amplitude de ultrassom estão correlacionadas com as maiores taxas de sonicação ao meio, portanto espera-se que com o aumento da amplitude de ultrassom esse efeito do ultrassom seja intensificado. As imagens apresentadas na Figura 17 evidenciam uma alteração morfológica especialmente da condição de silêncio para 20 %US. Especificamente na Figura 17(B), nota-se uma diminuição do tamanho dos glóbulos e uma maior homogeneização da superfície. As amostras com 40 % e 60 %US apresentaram morfologias similares entre si, e ao se comparar com a amostra de 20%US não é encontrada uma mudança muito significativa, pois ambas apresentaram regiões homogêneas em maior número que na condição de silêncio. Fato que evidencia que a etapa de 0% para 20% de US é responsável pela mudança mais drástica de morfologia.

Os efeitos da radiação ultrassônica durante a eletropolimerização citados em literatura são observados principalmente pela mudança de morfologia e na transferência de massa (MASON, TIMOTHY J.; BERNAL, 2012). As morfologias avaliadas por meio das imagens de MEV apresentaram diferenças com a aplicação do ultrassom principalmente para o filme com 20 %US.

A técnica de VC é um método essencial para caracterização das propriedades eletroquímicas do PPI. O formato e a posição dos picos refletem muitos efeitos da estrutura polimérica, sendo possível a avaliação dos seguintes parâmetros: corrente e potencial dos picos anódicos e catódico, a quantidade de carga trocada reversivelmente nos processos redox e a dependência das correntes capacitivas com a velocidade de varredura. (MAW *et al.*, 2005; PAISAL *et al.*, 2011; SHIMODA; SMELA, 1998; SKAARUP, 2003)

Sabe-se que o durante o processo de polimerização do PC é necessária a inserção de contra-íons do eletrólito para contrabalancear as cargas positivas formadas durante a reação de polimerização. O método e a natureza do contra-íon intercalado no PC são fundamentais para as propriedades elétricas e mecânicas obtidas do PPI.

Inúmeros trabalhos descrevem que a eletropolimerização do PPI na presença de surfactantes aprimoram as propriedades elétricas e mecânicas do PC obtido. (DALL'ANTONIA *et al.*, 2002; PERES; PERNAUT; PAOLI, 1989; PERNAUT *et al.*, 1989) A incorporação do DBS⁻ ao filme polimérico é realizada para contrabalancear a carga do PPI e, portanto, atua como dopante do polímero. O DBS⁻ é definido como um contra-íon de baixa mobilidade devido a seu grande tamanho e a compatibilidade da extremidade polar e da extremidade não polar com a matriz oxidada e reduzida, respectivamente. (PAOLI, MARCO-A *et al.*, 1992)

O processo redox do PPI é dependente da natureza do contra-íon utilizado. Em casos com contra-íons de boa mobilidade, como o ânion NO_3^- , a redução do PC promove a neutralidade da cadeia inexistindo assim a atração eletrostática o ânion é expelido da matriz polimérica, conforme descrito na Figura 18(A). No caso do PPI/DBS^- , ou outros surfactantes, o ânion é ancorado no PC, e a redução nesse caso não acarreta na retirada do DBS e sim a inserção do cátion do eletrólito para contrabalancear a carga do DBS, conforme descrito na Figura 18(B).

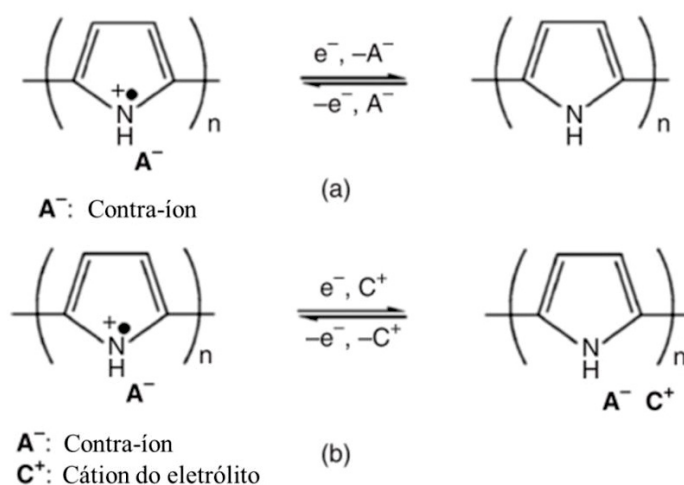
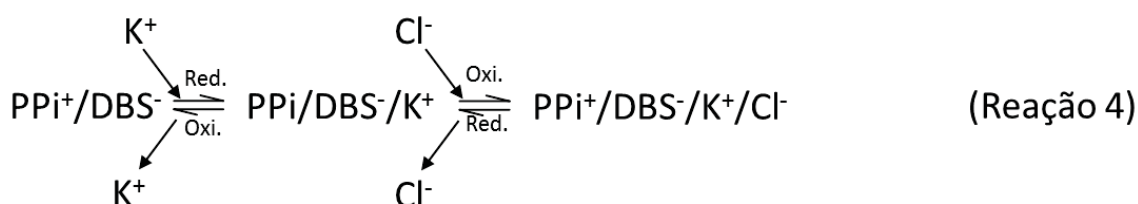


Figura 18: (a) retirada do ânion durante a redução (caminho A) e (b) dopagem catiônica durante o processo de redução (caminho B). Fonte: (MASON, J, 2002)

Os processos anódicos do PPI/DBS^- são compostos por dois picos: primeiro a -0,5 V e segundo a 0,2 V e também por dois processos catódicos. O processo anódico consiste primeiramente em -0,3 V na expulsão dos cátions (K^+) do eletrólito da matriz polimérica devido à oxidação do polímero, e o segundo processo em 0,2 V é atribuído aos altos níveis de oxidação do polímero que promovem a inserção de ânions (Cl^-) do eletrólito para contrabalancear as cargas poliméricas.

Os processos catódicos são compostos de dois picos de redução um centrado em -0,3 V e outro em torno de -0,6 V. O primeiro corresponde à retirada do ânion do eletrólito, Cl^- , em altos níveis de oxidação. O segundo processo corresponde a desinstercalação de cátions da matriz polimérica. O processo completo segue descrito na Reação 4. (PAOLI, MARCO-A *et al.*, 1992)



Na Figura 19 estão representados os voltamogramas obtidos dos filmes de PPi/DBS⁻ com diferentes cargas depositadas sem a presença do US. Os voltamogramas são característicos dos filmes de PPi dopados com surfactantes, conforme previamente discutido. (DE PAOLI, MARCO A. *et al.*, 1990; PERES; PERNAUT; PAOLI, 1989)

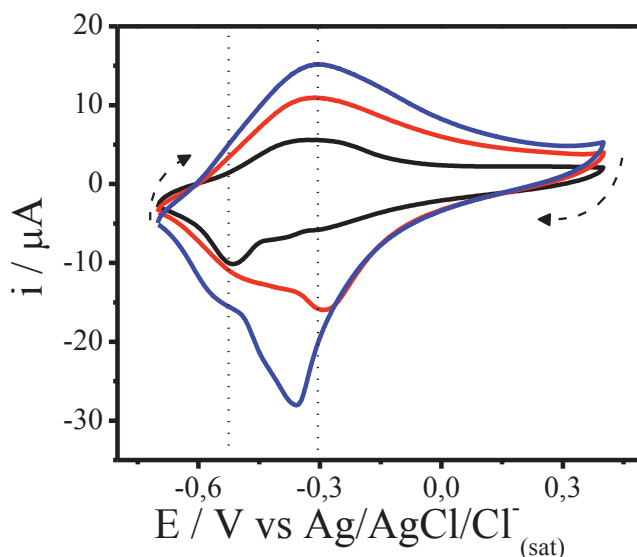


Figura 19: Voltametria cíclica dos filmes PPi/DBS⁻ com diferentes cargas depositadas. Velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹ no 5º ciclo para cada carga em KCl 0,1 mol L⁻¹. (—) 160 mC cm⁻², (—) 477 mC cm⁻² e (—) 796 mC cm⁻². Eletrólito: KCl 0,1 mol L⁻¹.

Verifica-se o aumento da intensidade de corrente com o aumento da carga depositada o que é atribuído ao aumento de material depositado, disponibilizando assim uma maior quantidade de sítios ativos para os íons intercalarem na matriz polimérica. Nota-se também alteração significativa do processo catódico dos filmes com o aumento da espessura, devido à difusão limitada em filmes mais finos em somente uma dimensão (transversal), enquanto para os filmes mais espessos é possível também a difusão paralela com uma estrutura mais complexa e em alguns casos porosa, conforme ilustrado na Figura 20. (GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002)

Conforme descrito previamente, no filme de PPi/DBS⁻ há dois processos redox envolvidos, porém não se observa na Figura 19 o segundo processo anódico em 0,2 V e mesmo assim os dois processos catódicos estão presentes em -0,3V e -0,55 V. A separação dos processos catódicos é amplamente visualizado na literatura sendo atribuída a diferentes origens. Um fator que pode estar correlacionado com este resultado são as diferentes estruturas presentes do PPi. Segundo Frutos e colaboradores a separação dos processos catódicos está relacionada na formação de duas estruturas do PPi. Os autores afirmam a existência de duas estruturas poliméricas nos filmes formados intituladas de Tipo I e Tipo II. A estrutura Tipo I é responsável pela separação dos picos catódicos e na do Tipo II essa

separação não ocorre. A principal diferença entre as duas estruturas consiste na estabilização dos filmes. A polimerização do PPI/DBS⁻ ocorre com a fixação dos contra-íons de DBS conforme oxidam-se os monômeros, e é previsto que devido ao tamanho do DBS a fixação dos contra-íons altere a forma do PPI, e devido a isso a eletropolimerização com diferentes velocidades ocasionará em diferentes estruturas. A forma Tipo I é obtida quando a eletropolimerização ocorre a baixas taxas e o oposto para o Tipo II. (FRUTOS; OTERO; ROMERO, 2007)

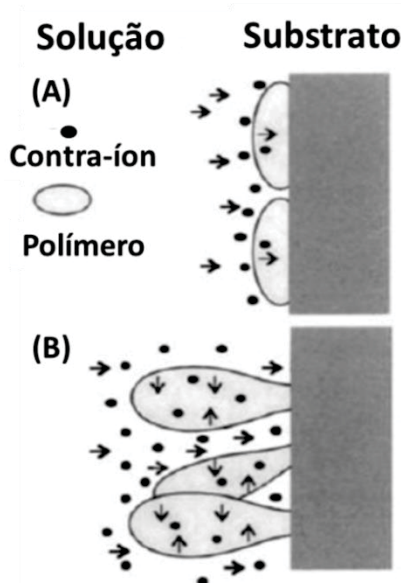


Figura 20: Representação esquemática do transporte de massa dos filmes de PPI em função da espessura do filme. (A) Filmes mais finos formados por nucleação; (B) Filmes mais espessos que apresentam estrutura porosa. Fonte: Adaptada da referência (GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002).

Com o intuito de avaliar o efeito do ultrassom na eletropolimerização do PPI/DBS⁻ foi realizada a caracterização eletroquímica por VC dos filmes. A Figura 21 ilustra os voltamogramas obtidos para os filmes preparados na presença do ultrassom nas amplitudes de: 20 %, 40 % e 60 % e na condição de silêncio. Observa-se um perfil voltamétrico similar para os filmes sonicados comparados com o de silêncio, verifica-se que as ondas voltamétricas tanto catódica quanto a anódica estão alargadas indicando uma maior dificuldade dos processos difusionais de entrada e saída dos cátions e ânions do eletrólito para a matriz polimérica. Resultado condizente com a literatura (ET TAOUIL *et al.*, 2013; TAOUIL *et al.*, 2011) que relata a formação de filmes de PPI mais densos na presença do US, mais compactos e homogêneos. (GARCIA-BELMONTE; BISQUERT, 2002)

Outro fator evidenciado é a diminuição da corrente de pico dos filmes sonicados se comparadas ao material formado sem US. A diminuição da corrente é intensificada com o aumento da amplitude do ultrassom, resultado que pode estar vinculado a alguns fatores: maior dificuldade difusional devido a alteração morfológica, diminuição das áreas

eletroativas para intercalação de cargas e possível perda de material do eletrodo devido a alta energia que o eletrodo está submetido. Tais fatores podem ocasionar em uma diminuição da capacidade elétrica dos materiais, conforme observado na Figura 21.

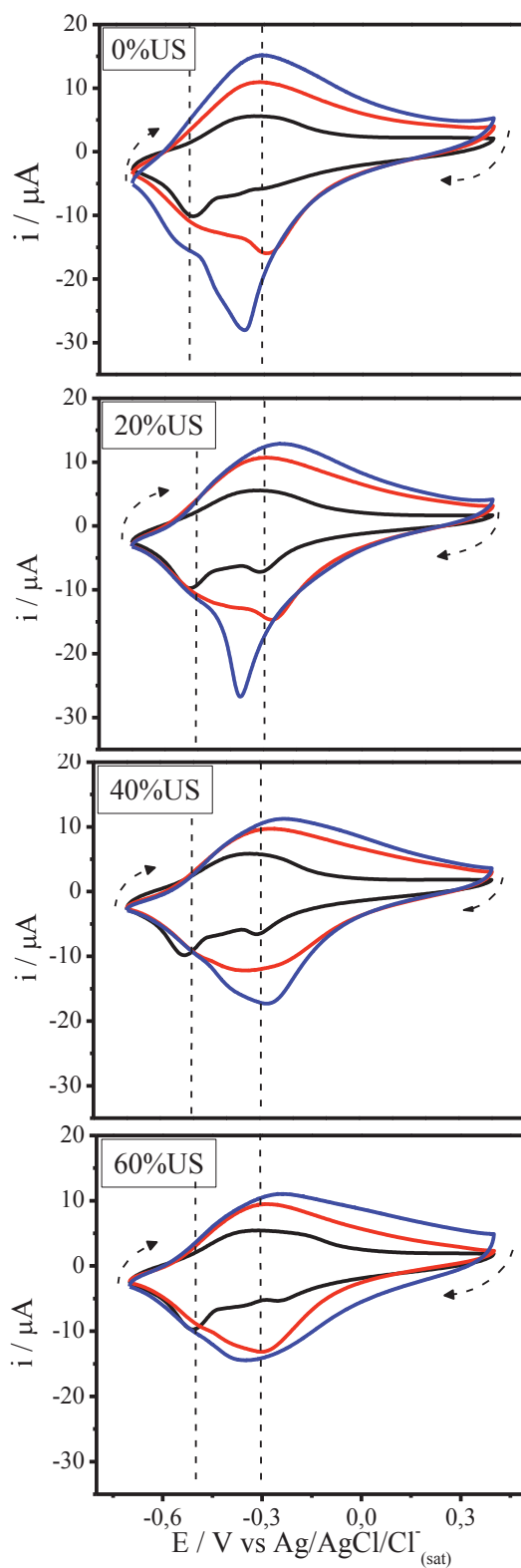


Figura 21: Voltametrias cíclicas dos filmes PPI/DBS⁻ com diferentes amplitude de ultrassom. Velocidade de varredura 5 mV s⁻¹ em KCl a 0,1 mol L⁻¹. (—) 160 mC cm⁻², (—) 477 mC cm⁻² e (—) 796 mC cm⁻². Eletrólito: KCl 0,1 mol L⁻¹.

Ao analisar os pares redox dos filmes sonicados verifica-se primeiramente um leve deslocamento de pico de oxidação para potenciais mais próximos de 0 V. Os processos catódicos são os que mais tiveram alteração com o uso do ultrassom. Verifica-se que para o filme de 160 mC cm^{-2} a separação de dois processos catódicos com o uso do ultrassom, indicando uma estruturação diferenciada para o PC na presença do US. E para os filmes mais espessos o contrário pode ser observado, o uso do ultrassom diminui consideravelmente a ombro correlacionado com o segundo processo em $-0,6 \text{ V}$ e há um alargamento do pico.

As respostas das diferentes intercalações e desintercalações são estudadas com os filmes PPi/DBS^- nas diferentes cargas por meio da variação da velocidade de varredura ilustradas na Figura 22.

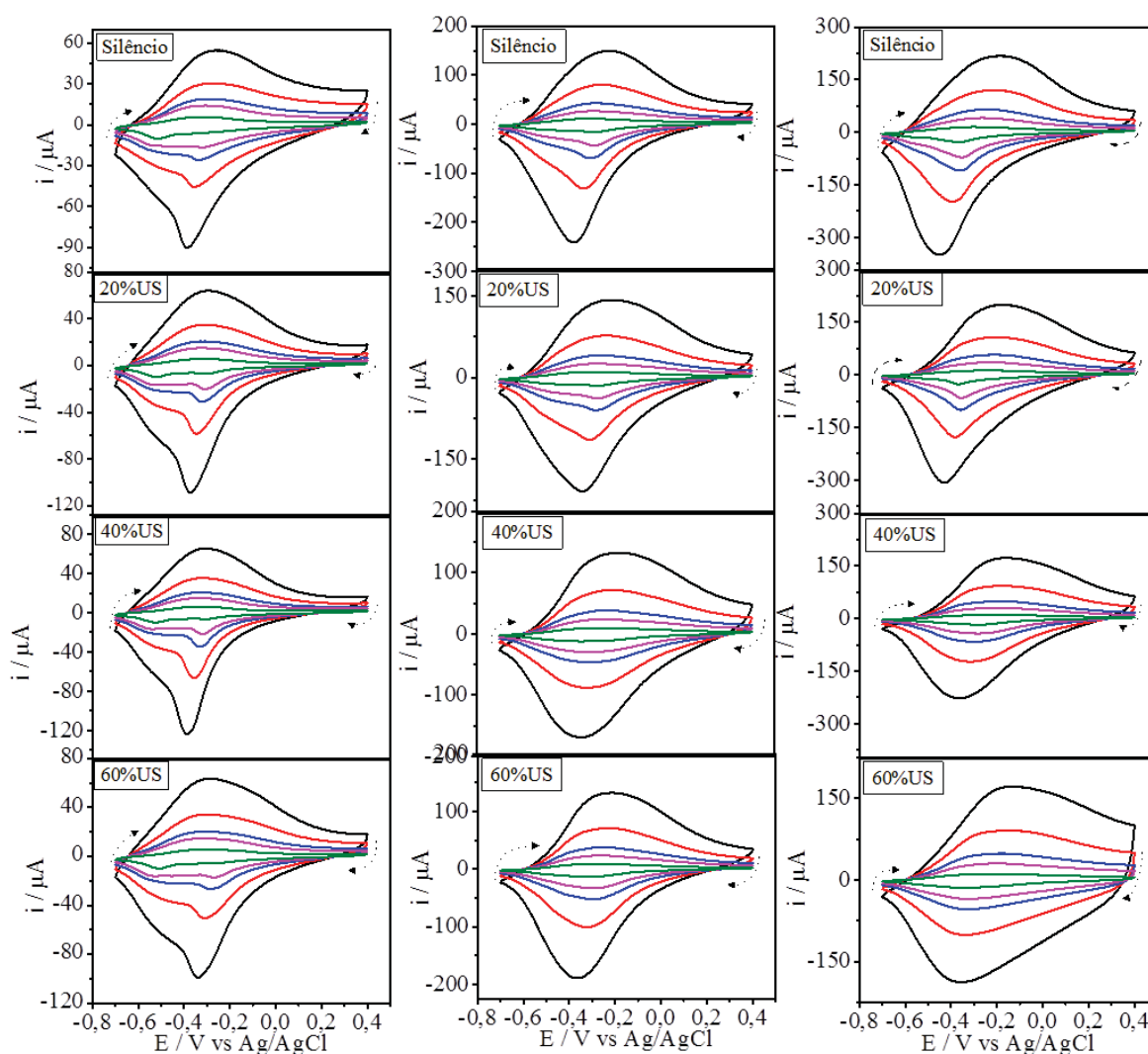


Figura 22: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura dos eletrodos modificados de PPi/DBS^- : Coluna da esquerda = 160 mC cm^{-2} ; Coluna do meio = 477 mC cm^{-2} ; Coluna da direita = 796 mC cm^{-2} . Velocidades de varredura (—) 5, (—) 15, (—) 25, (—) 50 e (—) 100 mV s^{-1} . Eletrólito: $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Ao analisar as diferentes voltametrias obtidas não se verifica deslocamento significativo dos picos catódicos ou anódicos e também não há mudança drástica dos perfis redox das reações. Os filmes de 160 mC cm^{-2} são os que apresentaram maiores diferenças difusionais com o aumento da velocidade de varredura tendo a altas velocidades o primeiro par catódico como predominante, para os demais é observado uma diminuição da corrente ao serem sonicados.

A fim de verificar a diminuição de corrente evidenciada nos voltamogramas dos filmes sonicados, as diferentes conformações moleculares do PPI e as características condutoras do PC, utilizou-se a espectroscopia Raman para a caracterização dos materiais. Na Figura 23 estão ilustrados os espectros das amostras PPI/DBS⁻ com 0 %, 20 %, 40 % e 60 % US com carga de 160 mC cm^{-2} , obtidas no equipamento Renishaw com laser incidente de 632,8 nm.

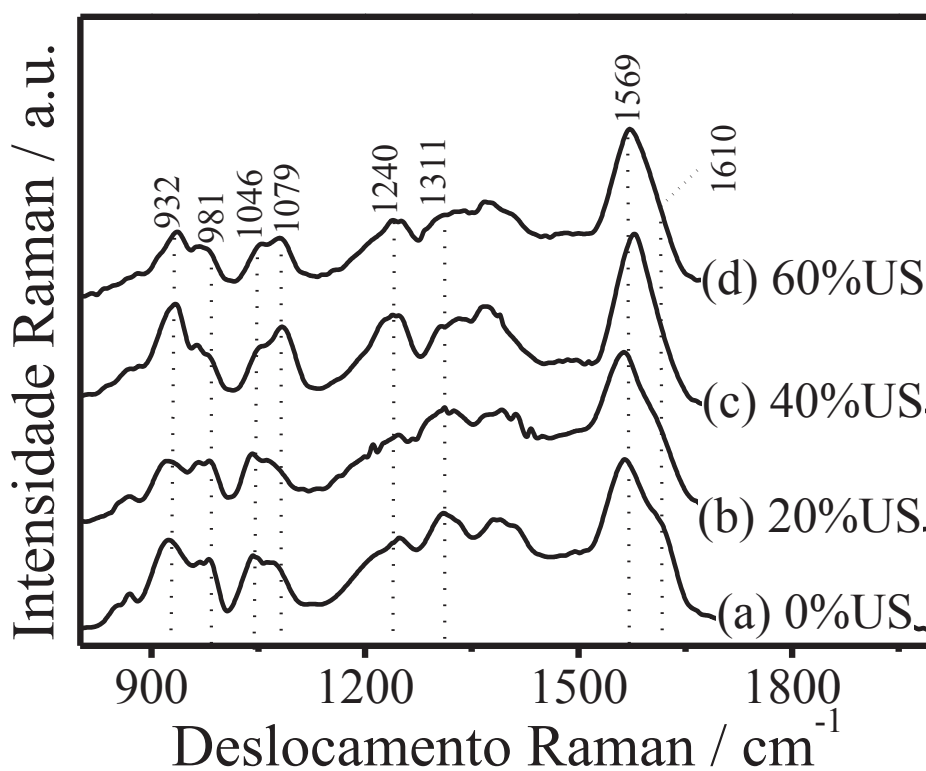


Figura 23: Espectro Raman dos eletrodos de PPI/DBS- com (a) 0%, (b) 20%, (c) 40% e (d) 60% de amplitude de ultrassom. Carga depositada de 160 mC cm^{-2} .

O espectro Raman do PPI é dominado por modos relacionados tanto à estrutura polarônica quanto à bipolarônica, evidenciando a presença de ambos os segmentos no polímero dopado. A Tabela 2 ilustra os principais modos espectroscópicos para o PPI.

Tabela 2. Principais bandas no filme de PPI/DBS⁻ e as espécies predominantes. Fonte: (CROWLEY; CASSIDY, 2003)

Bandas / cm ⁻¹	Espécie predominante	Atribuição
1619-1622	Dication	C=C, estiramento, curta extensão de conjugação
1570-1590	Cátion	C-C, estiramento no polímero
1555-1560	Neutro	C=C, estiramento no polímero
1312-1315	Neutro	C-C, estiramento
1057-1060	Cátion	CH deformação angular no plano
1042-1045	Neutro	CH, deformação angular no plano
993-995	Neutro	Deformação no anel
968-970	Cátion	Deformação no anel
922-925	Dication	CH deformação angular fora do plano

Antes de avaliar os espectros obtidos a estrutura considerada para análise dos resultados é composta por parte condutora (quinóide) e não condutora (benzóide) do PPI que seguem ilustradas na Figura 24. (DAVIDSON; TURNER, 1995)

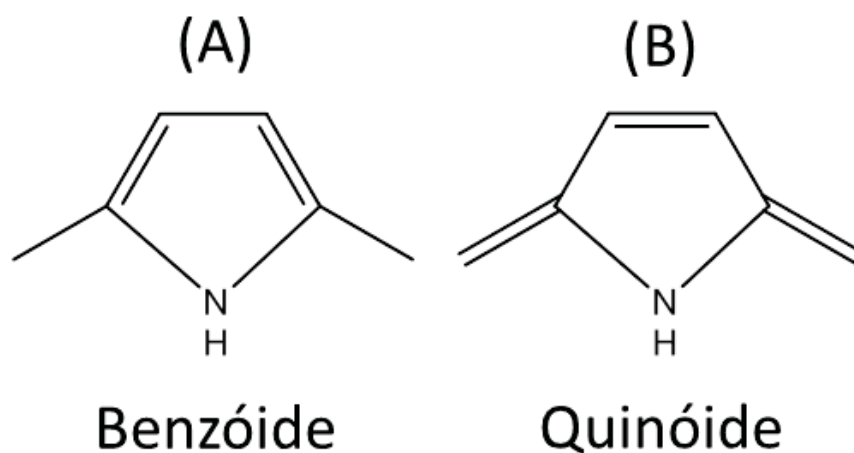


Figura 24: Estruturas do polipirrol. (A) Benzóide e (B) Quinóide.

Os espectros indicam que os filmes possuem um padrão de bandas concordantes com o descrito em literatura para o PPI. (CROWLEY; CASSIDY, 2003) A princípio avalia-se a diminuição de intensidade das bandas da forma neutra evidenciado pela diminuição de intensidade em 1311 e 1046 cm⁻¹ característica de estiramento νC-C.

Os espectros apresentam uma banda mais intensa localizada, aproximadamente, em 1560 cm⁻¹, sendo essa representativa da forma benzóide e um pequeno ombro em torno de 1610 cm⁻¹ indicando deformações da estrutura devido a presença da forma quinóide. Ambas as bandas correspondem ao estiramento da ligação νC=C. As bandas em 1050 e 1080 são relacionadas com a deformação C-H no plano e estiramento do anel, respectivamente. A banda em 1050 cm⁻¹ é devido a espécie predominante em estruturas neutras e a em 1080 cm⁻¹ é devido a estrutura predominante do cátion. A banda em 990 cm⁻¹ é atribuída a forma benzóide, e a banda em 930 cm⁻¹ atribuída a forma quinóide. A presença das bandas é devido ao processo inicial de oxidação que retira elétron da cadeia

ocasionando uma deformação do arranjo, posteriormente formação do polaron. A deformação resulta na perda de planaridade das cadeias, esta deformação leva a distorção geométrica, que afeta o modo de deformação do anel atribuído à banda em 990 cm^{-1} . A banda quinóide é atribuída à deformação C-H fora do plano característica da forma oxidada localizada em 930 cm^{-1} . A todas essas bandas descritas foram realizadas o estudo de deconvolução a fim de avaliar o efeito do ultrassom na estrutura eletrônica, ilustradas na Figura 25.

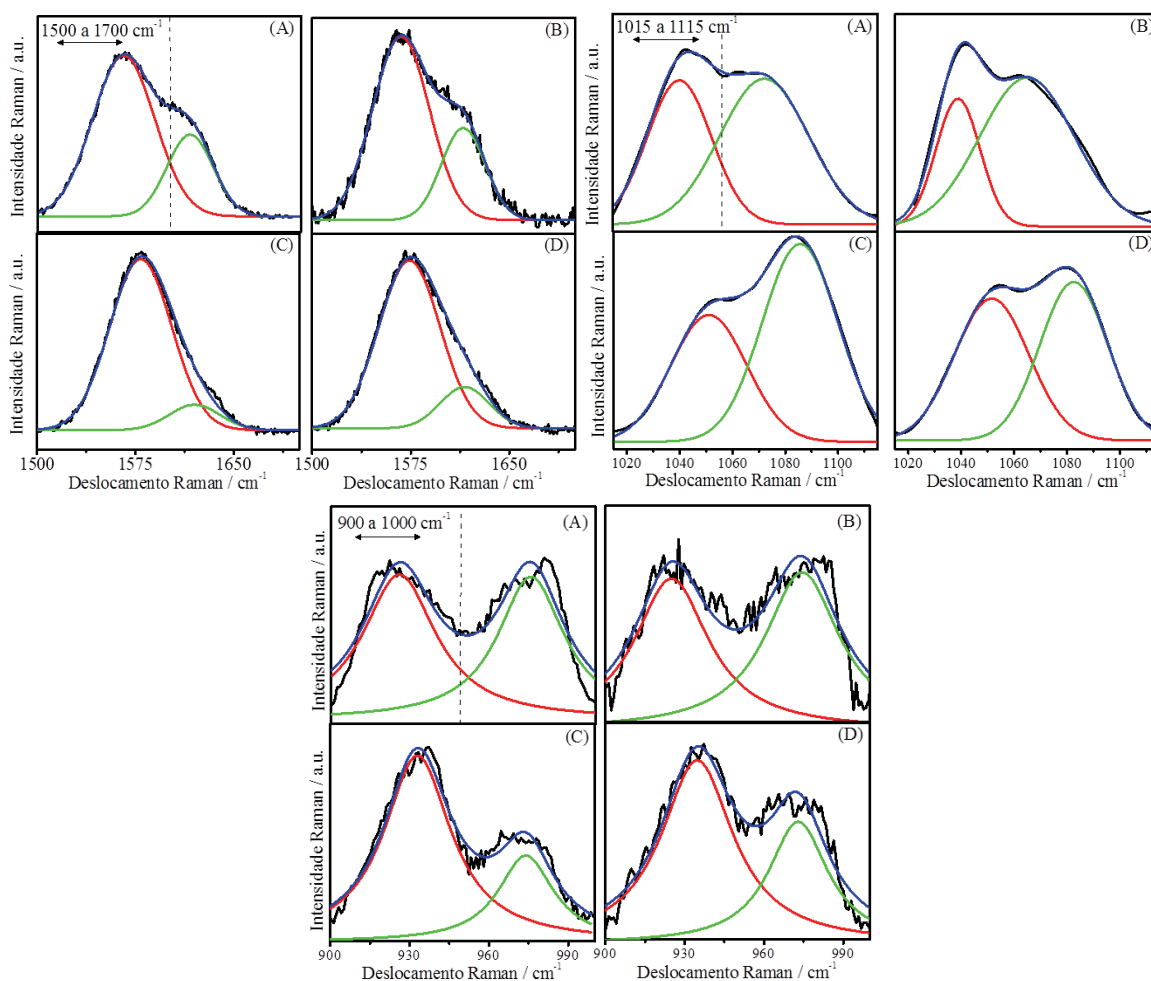


Figura 25: Deconvolução lorentziana dos espectros do PPI/DBS⁻ (Figura 23) dos eletrodos modificados com (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% de amplitude de ultrassom.

A Figura 25 ilustra as deconvoluções das bandas descritas previamente, e em todos os casos há presença de uma resposta ligada a forma condutora e a outra para a forma neutra do PPI. A discussão mais detalhada das deconvoluções ocorreu realizando a razão de área, sendo expressas com o numerador da expressão relacionado com a forma condutora, portanto, o resultado da razão e a proporção condutor/neutro são relações diretamente proporcionais.

Observa-se para as bandas em 1610 e 1560 cm^{-1} diminuição da razão de intensidade (I_{1610}/I_{1560}), ilustrado na Tabela 3, indicando maior presença de estruturas neutras na cadeia polimérica para os filmes preparados com 40 % e 60 %US, somente para o filme com 20 %US a relação é aproximadamente igual. As bandas em 1080 e 1050 cm^{-1} por outro lado evidenciam um aumento da razão para o caso de 20% de ultrassom e para 40% de ultrassom indicando maior predominância das estruturas condutoras nessas regiões. E relação das bandas 930 e 990 cm^{-1} evidenciam aumento da razão conforme aumenta a amplitude do ultrassom, indicando maior deformação angular para as estruturas com a presença do ultrassom.

Tabela 3. Correlações de intensidade das bandas para os filmes de PPI/DBS⁻ do espectro da Figura 23.

PPI/DBS ⁻	I_{1610}/I_{1560}	I_{1080}/I_{1050}	I_{930}/I_{990}
0%US	0,37	1,40	1,11
20%US	0,38	2,50	0,96
40%US	0,12	1,55	2,61
60%US	0,19	1,01	1,82

A Figura 26 ilustra os valores das áreas integradas versus a % de ultrassom utilizada, sendo as linhas vermelhas os valores das formas condutoras do PPI. Observa-se, primeiramente, que a presença do ultrassom na eletropolimerização altera consideravelmente a relação das estruturas polarônicas, bipolarônicas e neutras na estrutura polimérica. Entretanto, a alteração nem sempre acarretou em filmes mais condutores como pode ser evidenciado nas bandas em 1610 e 1560 cm^{-1} , Figura 26(A), em que a presença do ultrassom não proporcionou aumento em nenhuma situação da forma condutora, e sim o oposto em que a área integrada diminui conforme aumenta a amplitude do ultrassom. Porém as outras deconvoluções, Figura 26 (B) e (C), observa-se um aumento significativo da área para as bandas relacionadas a forma condutora do PPI em 1080 e 930 cm^{-1} .

Conforme ilustrado na Tabela 3 e discutido, não há uma consolidação nas razões das deconvoluções realizadas, porém observa-se que o eletrodo modificado com 20% de amplitude de ultrassom foi a situação em que o filme apresentou maiores razões para a forma condutora.

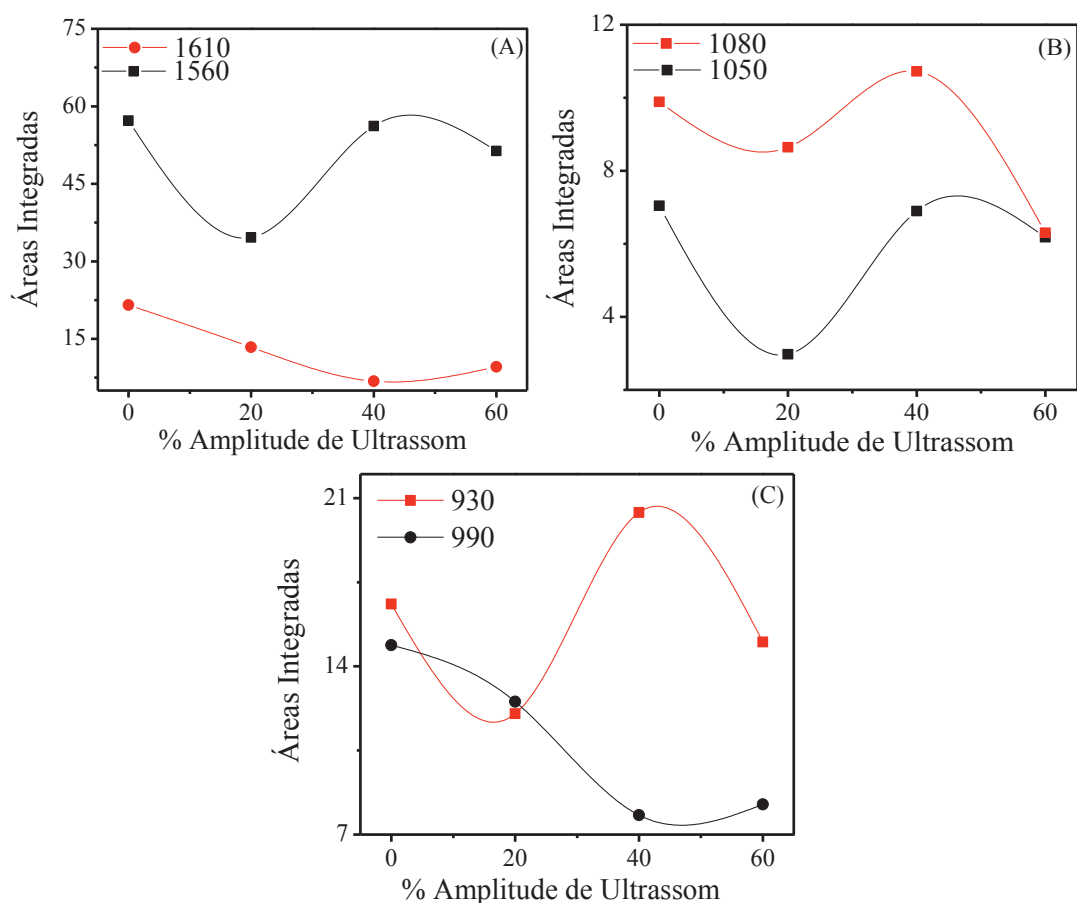


Figura 26: Valores das áreas integradas para as deconvoluções. (A) Bandas em 1610 e 1560 cm^{-1} ; (B) Bandas em 1080 e 1050 cm^{-1} ; (C) Bandas em 930 e 990 cm^{-1} .

Mesmo sem uma consolidação final, é possível verificar por meio dos espectros Raman a alteração das estruturas eletrônicas do PPI com o uso do ultrassom. A presença do ultrassom na eletropolimerização conforme destacado na literatura acarreta na formação de filmes com maiores níveis de dopagem. (TAOUIL *et al.*, 2011) Uma hipótese levantada por Et Taoiul, *et al.* (2011) atribui a perda de condutividade dos filmes sonicados devido as altas energias das cavidades acústicas que podem ocasionar a quebra da cadeia polimérica e, conseqüentemente, na perda de condutividade evidenciada nas voltametrias. Porém esta hipótese de quebra de conjugação destacada na literatura não foi observada nos espectros Raman realizados no trabalho. Uma possível explicação para a diminuição de corrente é correlacionado com os menores níveis de dopagem em algumas bandas, conforme pode ser verificado na Figura 23. O filme polimérico sonicado que apresenta maior corrente nesse caso é o com 20 %US fato que coincide com as maiores razões encontradas nas deconvoluções.

A caracterização dos filmes de PPI/DBS⁻ também foi realizada pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) possibilitando assim completa análise interfacial e eletrônica dos filmes trabalhados. A técnica permite a interpretação da

interface do eletrodo por meio de circuitos equivalentes compostos de diferentes termos dependendo do sistema trabalhado. A Figura 27 ilustra um modelo de interface que é representada por um circuito equivalente. (MARCHESI, L.F.; PEREIRA, 2014)

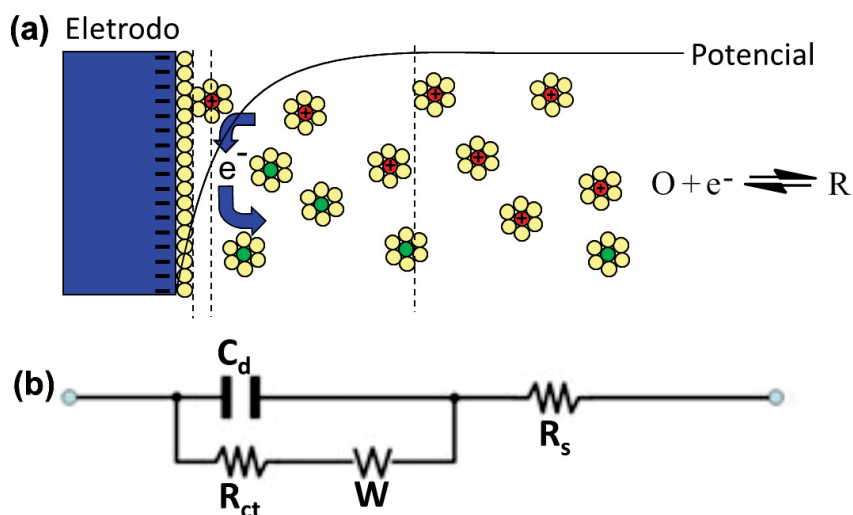


Figura 27: (A) Interface simplificada do eletrodo/solução (B) termos representados por parâmetros físicos expressos no circuito equivalente.

A Figura 27 ilustra os processos eletroquímicos que ocorrem devido a aplicação do potencial de trabalho. Os oxidantes (vermelhos - O) carregados difundem-se até a superfície do eletrodo, onde ocorre a reação de redução das espécies (verdes - R) e retornam ao seio da solução. O circuito equivalente é representativo de cada etapa interfacial da reação eletroquímica, sendo composto de resistência (R_s - resistência da solução) em série com um ramo constituído por um elemento de constante de fase em paralelo (C_d - capacitância da dupla camada elétrica) em paralelo com uma resistência (R_{ct} - resistência de transferência de carga) e em série com outro elemento de constante de fase (Q_{lf} - armazenamento de carga) representado por elemento de Warburg na Figura 27.

A representação gráfica no plano complexo de impedância (Z' versus Z'' - diagrama de Nyquist) será utilizado para a interpretação dos fenômenos que se pretendem discutir. Conforme Osaka e colaboradores, os polímeros conjugados apresentam uma resposta básica que pode ser dividida em três regiões: altas frequências (a qual é constituída pelo semicírculo), a de frequências intermediárias definida pela difusão semi-infinita e a região de baixas frequências definida pela difusão finita. (OSAKA, 1990)

Os diagramas de Nyquist para os eletrodos modificados foram realizados no potencial de -0,55 V para o filme de 796 mC cm^{-2} de PPI/DBS⁻ nas amplitudes de ultrassom: 0 %, 20 %, 40 % e 60 %US sendo ilustrados na Figura 28 a região no voltamograma no qual a análise de EIS foi realizada. O determinado potencial de trabalho

foi selecionado por tratar-se de uma região na qual o PPI está em um estado intermediário entre a forma condutora e a forma neutra, dessa forma pode-se avaliar a transição neutro/condutor.

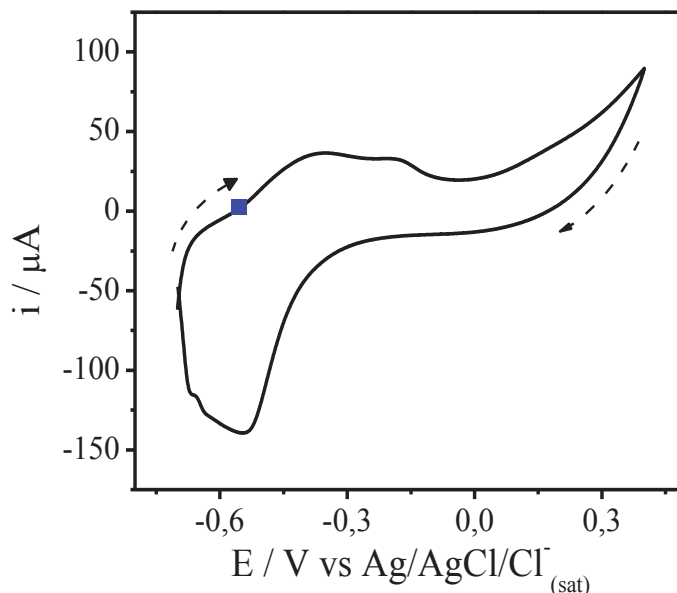


Figura 28: Voltametria cíclica do filme PPI/DBS⁻ com carga de 796 mC cm⁻². Velocidade de varredura 25 mV s⁻¹ em eletrólito de KCl 0,1 mol L⁻¹. O quadrado azul indica o potencial mensurado na técnica de impedância.

A Figura 29(A) ilustra os diagramas de Nyquist obtidos para os filmes de PPI/DBS⁻ com e sem a presença do ultrassom. Primeiramente, pode-se observar dois processos presentes: a região do semicírculo relacionado a altas frequências devido a troca de cargas interfaciais e a baixas frequências consequente do processo capacitivo devido ao armazenamento de carga na matriz polimérica. (MARCHESI, L. F. Q. P., 2010) A sonicação dos filmes de PPI/DBS⁻ resulta em uma modificação no processo faradaico como pode ser avaliado na Figura 29(B) com a diminuição do arco do semicírculo indicando uma maior facilidade para que a reação interfacial ocorra.

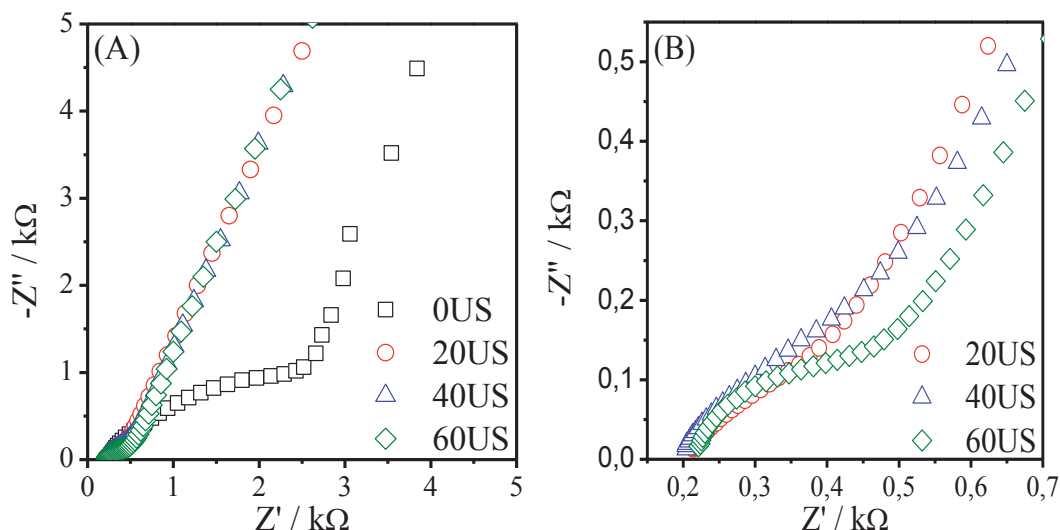


Figura 29: Diagramas de Nyquist obtidos para os filmes PPI/DBS⁻. (A) Diagramas com todos os eletrodos modificados; (B) Diagramas somente dos filmes sonicados com ênfase para a região do semicírculo.

A compreensão dos demais parâmetros é possível somente com o ajuste dos diagramas por um circuito equivalente proposto para o sistema. O circuito utilizado neste trabalho é o circuito de Randles adaptado que é constituído por uma resistência de solução em série com um CPE representativo da dupla camada elétrica (Q_{dl}) entre o eletrodo e a interface eletrolítica, sendo o Q_{dl} em paralelo com uma resistência de troca de carga (R_{ct}) que representa o processo interfacial e o CPE da capacitância a baixa frequência (Q_{lf}) relacionado com o armazenamento de carga no filme. (MARCHESI, L.F.; PEREIRA, 2014; MOSTANY; SCHARIFKER, 1997; XU *et al.*, 2004) Na Figura 30 estão ilustrados os ajustes por meio do circuito equivalente proposto.

Os valores obtidos por meio dos ajustes estão ilustrados na Tabela 4, obtidos por meio do circuito equivalente proposto da Figura 30. O parâmetro R_s é relacionado com a resistência da solução e sua interpretação é complicada devido a dependência com a composição do meio e a posição do eletrodo, sendo somente ilustrada na Tabela 4 a fim de ilustrar todos os parâmetros obtidos.

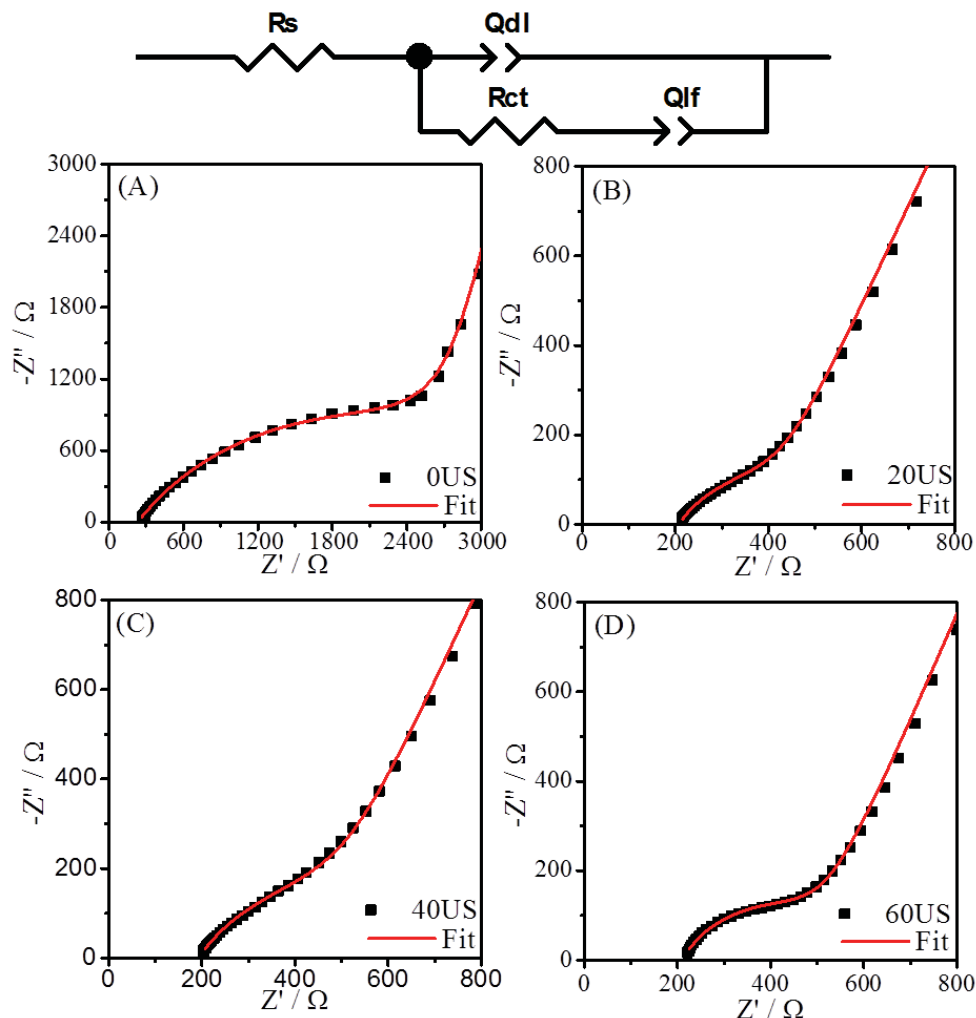


Figura 30: Circuito equivalente utilizado para os ajustes. Diagramas de Nyquist obtidos para PPI/DBS⁻. (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% amplitude de ultrassom medidos a -0,55 V. Eletrólito: KCl 0,1 mol L⁻¹. (■) valores experimentais e (—) ajuste das curvas por meio do circuito equivalente.

Tabela 4. Parâmetros do circuito equivalente para os filmes PPI/DBS⁻.

% US	$R_{ct} / \Omega \text{cm}^2$	$R_s / \Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu \text{Fs}^{n-1} \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$Q_{lf} / \mu \text{Fs}^{n-1} \text{cm}^{-2}$	n_{lf}
0	3170	245,7	48,4	0,612	265,9	0,876
20	373,3	206,7	57,8	0,637	85,0	0,769
40	566,5	193,8	49,5	0,639	61,0	0,783
60	386,1	205,9	22,7	0,675	107,5	0,766

A resistência de troca de carga (R_{ct}) é ilustrada no gráfico da Figura 31 para os filmes do PPI/DBS⁻ com e sem a presença do ultrassom. Os valores da R_{ct} para os eletrodos modificados variam de 3368 a 365,1 Ω para 0 %US e 60 %US, respectivamente. Verifica-se que há uma brusca alteração de 0 % para 20 %US, essa drástica alteração se mantém constante para os demais filmes, indicando que as alterações significativas ocorrem com a primeira aplicação do ultrassom. O estudo de amplitudes entre 0 e 20 % não foi possível

devido a amplitude mínima do equipamento ser de 20%US. A redução de 3170 para 373,3 $\Omega \text{ cm}^2$ de 0% para 20% de ultrassom é devido a mudança morfológica que ocorre no filme com aplicação do ultrassom. Fato também observado nos diagramas de Nyquist na Figura 29 por meio da diminuição do arco do semicírculo.

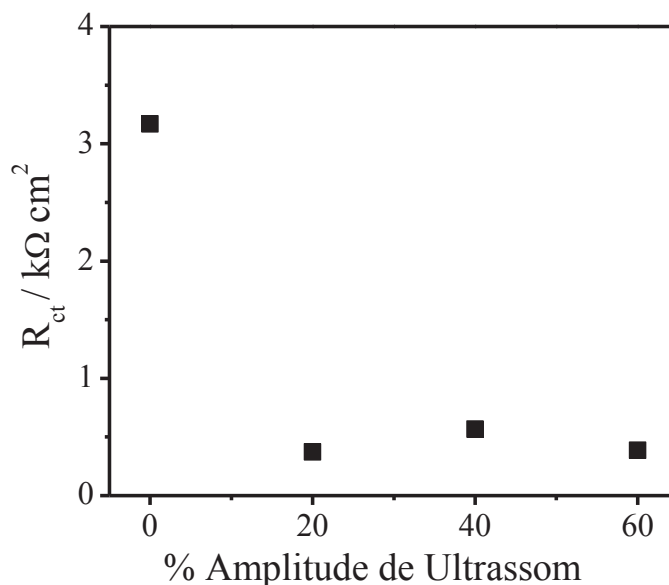


Figura 31: Gráfico da resistência de troca de carga (R_{ct}) versus porcentagem de amplitude de ultrassom para o potencial -0,55V.

A drástica alteração da R_{ct} representada na Figura 31 é diretamente ligada ao valor obtido do Q_{dl} . A Figura 32(A) ilustra os resultados obtidos por meio dos ajustes em relação a amplitude de ultrassom utilizada, e também é possível observar uma alteração significativa para o filme com 20 %US em que há aumento do valor da capacitância da dupla camada elétrica devido ao maior carga acumulada no filme. Corroborando com os valores obtidos para a R_{ct} em que há alteração significativa para o filme com 20 %US devido a maior carga acumulada na dupla camada elétrica facilitando assim a entrada do contra-íon para o processo redox. A Figura 32(B) representa os valores de n_{dl} que podem variar de 0 a 1 de acordo com o comportamento exibido pelo sistema, quando $n = 0$ apresenta comportamento resistivo e quando $n = 1$ comportamento capacitivo. Verifica-se, portanto, que com o uso do ultrassom esse valor aumenta evidenciando um acúmulo de carga mais notório para as amostras sonicadas.

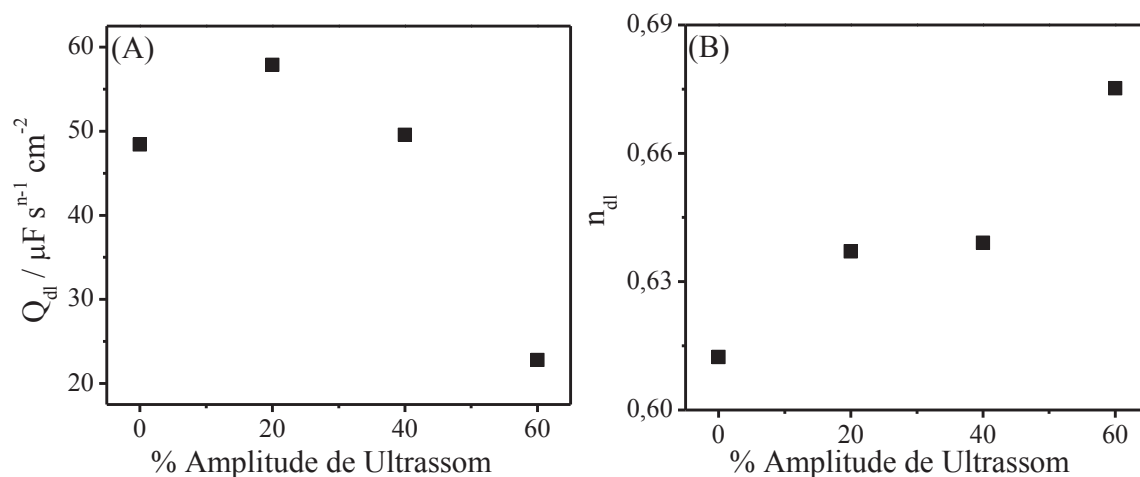


Figura 32: (A) Gráfico da capacitância da dupla camada elétrica versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{dl} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de -0,55 V.

A Figura 33(A) ilustra os valores de Q_{lf} obtidos versus a % de amplitude ultrassom utilizada. Por meio desse gráfico verifica-se a diminuição da Q_{lf} com o uso do ultrassom fato que destoa dos dados apresentados, pois os valores de Q_{lf} e n_{lf} aumentam para filmes mais condutores em que há maior presença de contra-íons intercalados para garantir a eletroneutralidade da cadeia. O valor obtido diminui com o uso do ultrassom, resultado explicado pela distribuição de cargas na superfície do filme devido ao uso do ultrassom.

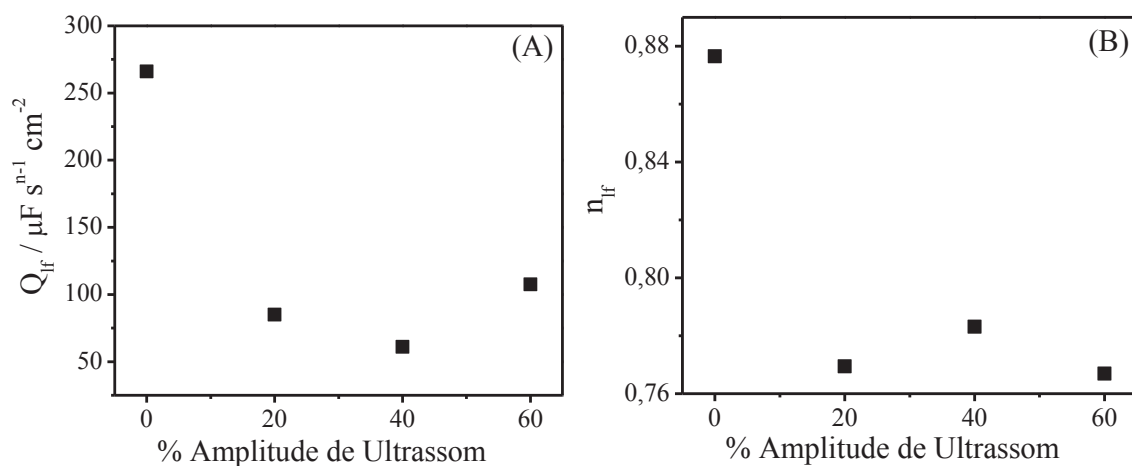


Figura 33: (A) Gráfico da capacitância de baixa frequência versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{lf} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de -0,55 V.

Os resultados obtidos com o filme de PPi/DBS^- consolidam que a utilização do ultrassom durante a eletropolimerização acarreta na formação de filmes em diferentes estruturas devido a alteração morfológica confirmada pelo MEV. Porém, a principal alteração com a sonicação dos filmes está na alteração eletrônica evidenciada por: Raman e IES. Portanto os resultados obtidos até aqui permitem a confirmação que o ultrassom durante a eletropolimerização do PPi/DBS^- é uma ótima alternativa para obtenção de filmes com propriedades aprimoradas.

4.2 EFEITOS DO ULTRASSOM NA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/AP

A eletropolimerização do PPI é seguida pela introdução de espécies aniônicas na cadeia polimérica a fim de equilibrar o PPI carregado positivamente, conforme previamente discutido. (BALINT; CASSIDY; CARTMELL, 2014) Visando a formação de filmes híbridos, o PPI foi eletrodepositado na presença de íons de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ancorando-os na matriz polimérica devido a atração eletroestática com o filme de PPI^+ , agindo assim como um precursor para o crescimento de partículas de AP quando ciclados em eletrólitos na presença de íons de Fe^{3+} . Neste processo, o hexacianoferrato (III) ancorado no PPI é reduzido eletroquimicamente para hexacianoferrato (II), que reage rapidamente com os íons de ferro (III) da solução para formar o AP. As Reações 5 e 6 mostram o método eletroquímico de síntese do AP.



Com base no procedimento descrito foi realizada a síntese do material e as imagens obtidas por MEV dos eletrodos modificados PPI/AP estão ilustradas na Figura 34. Todas as imagens apresentam comportamento semelhante à deposição de filmes de PPI com ânions grandes, como o DBS, com os filmes obtidos apresentando morfologia globular. (FRUTOS; OTERO; ROMERO, 2007; PAISAL *et al.*, 2011) Na presença da radiação ultrassônica os eletrodos também apresentam estrutura globular e com uma discreta diminuição da rugosidade da superfície conforme aumenta a amplitude do ultrassom. Nas imagens obtidas não é possível discernir as partículas de AP e do PPI.

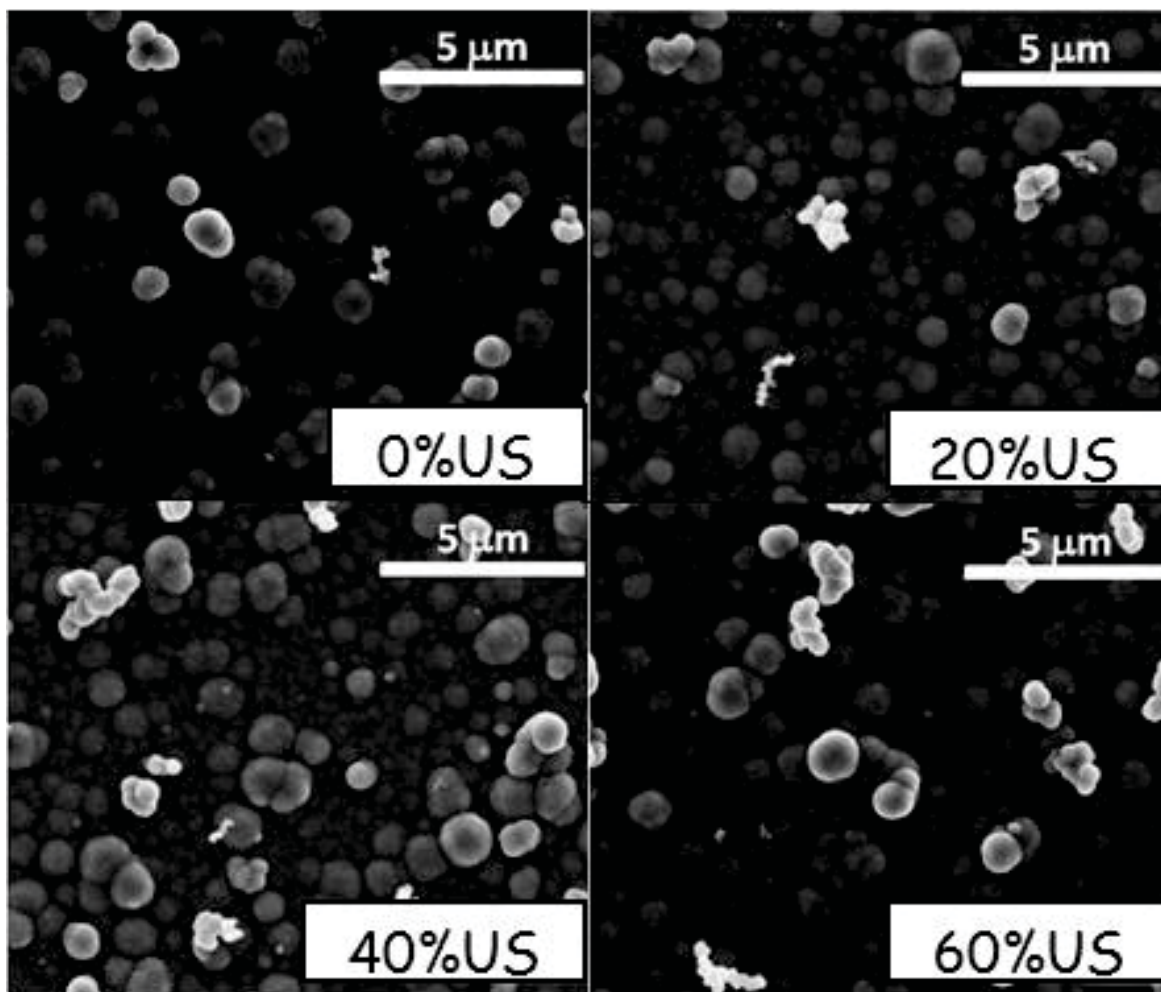


Figura 34: Imagens representativas FEG-MEV dos eletrodos modificados por PPI/AP empregando diferentes amplitudes de US. Todos os eletrodos foram modificados pela mesma carga de deposição de PPI de 160 mC cm^{-2} .

Os eletrodos modificados PPI/AP foram também caracterizados por VC. A Figura 35 ilustra os voltamogramas dos diferentes eletrodos modificados e para melhor compreensão a escala de corrente descrita é a mesma para todos os experimentos.

Na coluna da esquerda são apresentados voltamogramas na janela de potencial o que apresenta resposta de ambos os componentes PPI e AP. Na coluna da direita os voltamogramas estão representados em uma janela de potencial limitada com resposta referente ao AP em diferentes velocidades de varredura a fim de avaliar os efeitos das diferentes velocidades de varredura.

Na coluna da esquerda na condição de silêncio é possível observar as respostas individuais correspondentes ao PPI: o par redox em torno de $-0,4 \text{ V}$ e ao AP: em torno de $0,2 \text{ V}$. O processo característico do PPI ilustra o polímero em um estado médio de dopagem, o qual é descrito em inúmeros estudos onde ocorre a polimerização com espécies iônicas de pequenos tamanhos sem a devida estabilização da matriz polimérica durante o processo de compensação de carga no processo redox. (BARBERO *et al.*, 2000; CANO;

RODRIGUEZ-AMARO; ROMERO, 2008; PAOLI, MARCO-A *et al.*, 1992; VIDANAPATHIRANA *et al.*, 2002) A resposta obtida nos voltamogramas ilustrados corroboram com a interação e conexão do PPI e o AP, pois é possível distinguir ambas respostas.

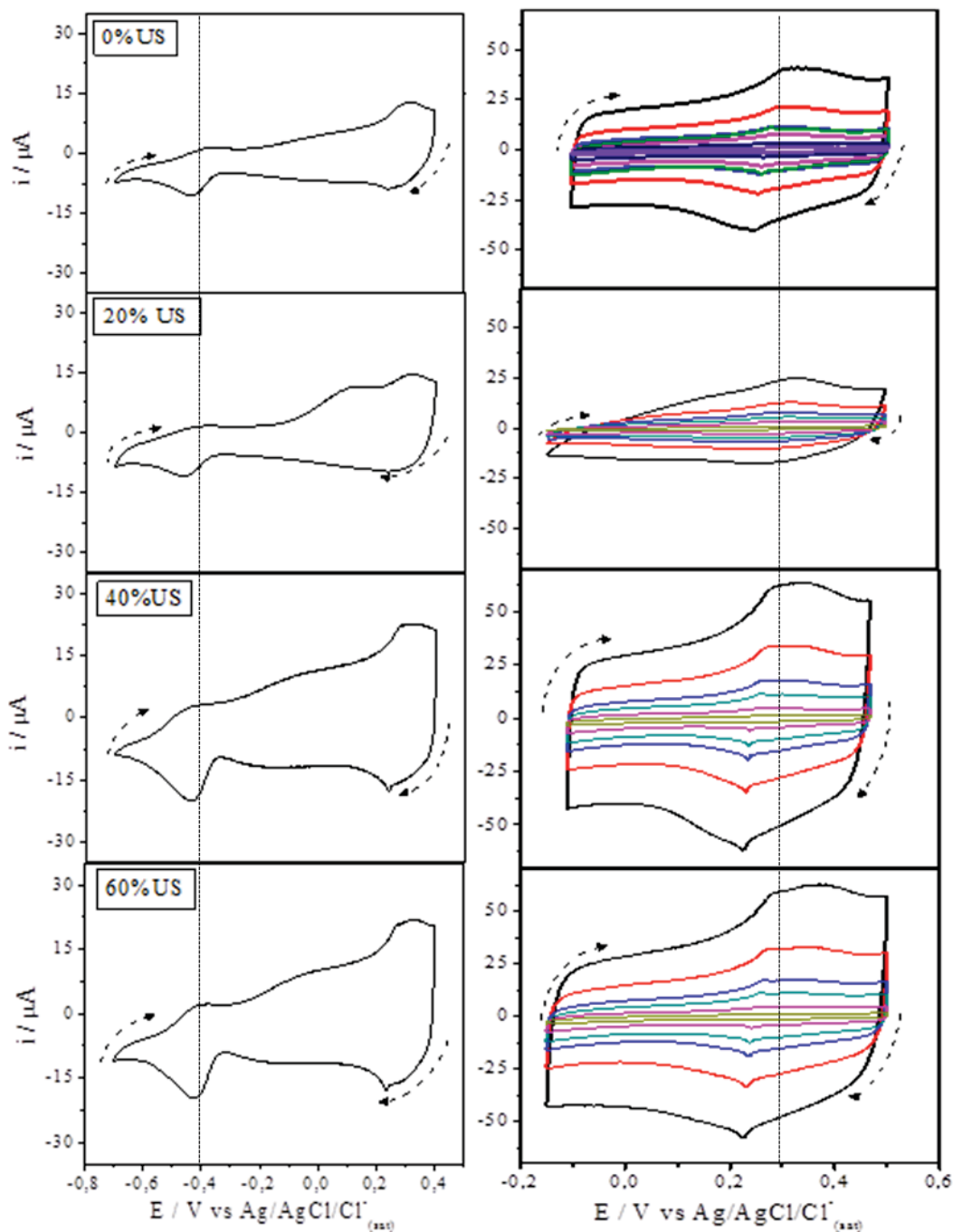


Figura 35: Coluna da esquerda: Voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados de PPI/AP. Velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} . Coluna da direita: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura em uma janela de potencial limitada (— 1, — 5, — 15, — 25, — 50 e — 100 mV s^{-1}). Eletrólito: KCl/HCl em pH 3.

Verifica-se na coluna da esquerda duas mudanças nos filmes sonicados: (1) o par redox do PPI torna-se mais definido sem deslocamento de pico e (2) o AP começa a

apresentar pequena resposta com o aumento da amplitude do ultrassom. O primeiro é vinculado ao uso do ultrassom que aumenta os níveis de dopagem do PPI definindo assim o par redox. O pequeno aumento de corrente do par redox do AP é devido à melhoria dos processos difusionais com o uso do ultrassom facilitando assim o contato e possibilitando maiores taxas de reação entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . Porém, é possível confirmar que o método utilizado de síntese não possibilita um método eficiente de formação do AP, a baixa taxa de reação é evidenciada pela presença do ombro do par redox em torno de 0,1 V referente ao precursor não utilizado o $\text{Fe}[(\text{CN})_6]^{4-}$.

A coluna da direita ilustra os processos redox do AP, a baixa intensidade de corrente no potencial 0,2 V é devido a dificuldades difusionais impossibilitando ou dificultando a Reação 6 de ocorrer. A presença do PPI nesta janela de potencial é confirmada devido ao comportamento capacitivo centradas em 0,28/0,18 que correspondem ao polímero PPI incorporados de AP. (SKAARUP, 2003)

O aumento da corrente e a maior definição do par redox do AP são evidenciados entre as amostras, principalmente, para os filmes com 40 % e 60 %US. A interação entre o PPI e o AP formado por voltametria não ocasiona deslocamento de pico, e o uso do ultrassom neste caso não demonstrou benefícios nítidos.

A fim de avaliar as possíveis mudanças do PPI com a incorporação do AP e o uso do ultrassom, os filmes obtidos foram caracterizados por espectroscopia Raman com laser incidente de comprimento de onda de 632, 8 nm. A Figura 36 indica, primeiramente, a presença de filmes poliméricos com baixos níveis de dopagem devido a presença majoritária de modos vibracionais ligados ao estado neutro.

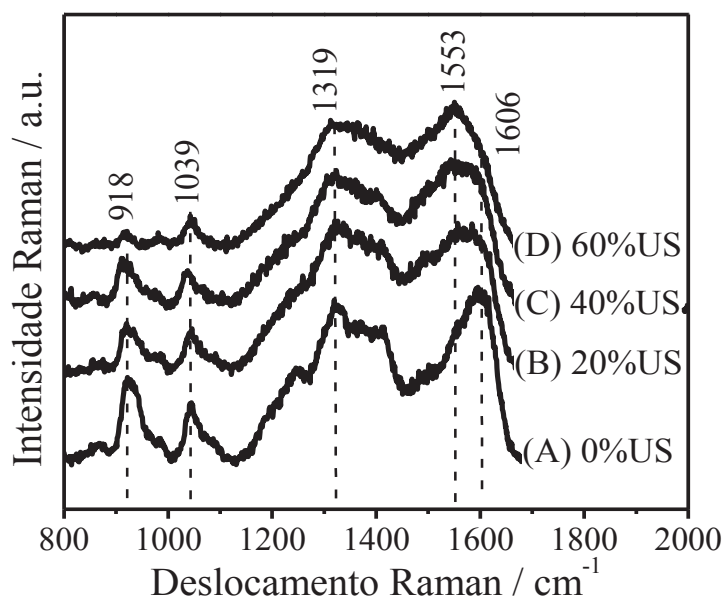


Figura 36: Espectro Raman dos eletrodos dos eletrodos modificados por PPI/AP com carga depositada de 160 mC cm^{-2} e amplitudes de ultrassom de (a) 0 %, (b) 20 %, (c) 40 % e (d) 60 %US.

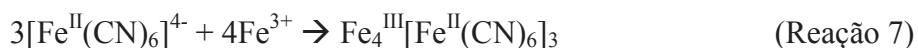
O AP apresenta um pequeno número de bandas, relativas aos modos de vibração do AP do metal-ligante (em torno de 500 cm^{-1}) e estiramento $\text{C}\equiv\text{N}$ na região 2150 cm^{-1} . Porém as respostas obtidas na Figura 36 correspondem somente ao PPI devido ao intenso sinal do polímero condutor, que possui um forte efeito de ressonância, encobrindo qualquer sinal referente ao AP. (FARAH *et al.*, 2012)

A influência do ultrassom nos filmes não acarretou as mesmas mudanças evidenciadas aos filmes de PPI/DBS⁻, observa-se neste caso bandas características das estruturas bipolarônicas em 1606 e 918 cm^{-1} diminuírem de intensidade com o uso do ultrassom, e o oposto ocorre para as bandas da forma neutra do PPI representadas pelas bandas em 1553 , 1319 cm^{-1} . A única divergência é a banda em 1039 cm^{-1} representativa da deformação angular no plano do C-H de estruturas neutras que diminui de intensidade com o uso ultrassom.

Conforme apresentado e caracterizado o método de formação de material híbrido entre PPI e AP por meio da ciclagem não mostrou-se vantajoso devido as baixas conversões para AP e também devido a formação PPI em baixos níveis de dopagem. O uso do ultrassom neste caso apresentou discretas melhorias em relação à incorporação do AP e o aumento do nível de dopagem do PPI. Devido aos resultados propôs outro método de síntese a fim de construir um biosensor.

4.3 EFEITO DO ULTRASSOM NA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO PPI/nano-AP

O outro método de síntese do material híbrido entre AP e PPI consiste na deposição direta das nanopartículas durante a eletropolimerização. Para isso formou-se o nano-AP por meio da reação da mistura do íon de Fe^{3+} e hexacianoferrato (II), ilustrada na Reação 7. Depois de formado o AP foi adicionado na solução reacional o monômero pirrol e então realizada a eletrodeposição direta do filme PPI/nano-AP.



Na Figura 37 são apresentadas as imagens de MEV dos eletrodos modificados de PPI/nano-AP. Verifica que na condição de 0 %US, a inclusão do AP acarreta em alterações drásticas na morfologia do filme. Nesta situação, o PPI perde homogeneidade da superfície tornando-se muito rugoso com pequenas estruturas em formas de pontas, provavelmente devido a estrutura inorgânica do AP. Com o aumento da intensidade do ultrassom para 20 %US ainda é possível evidenciar os glóbulos com as estruturas inorgânicas, porém não abrange a área total observada apresentando algumas regiões com áreas homogêneas e

suave superfície. Em 40% e 60% de US os filmes apresentam morfologias similares sem a presença de glóbulos, superfície mais homogênea e com pequenos agregados não discerníveis entre o componente orgânico ou inorgânico.

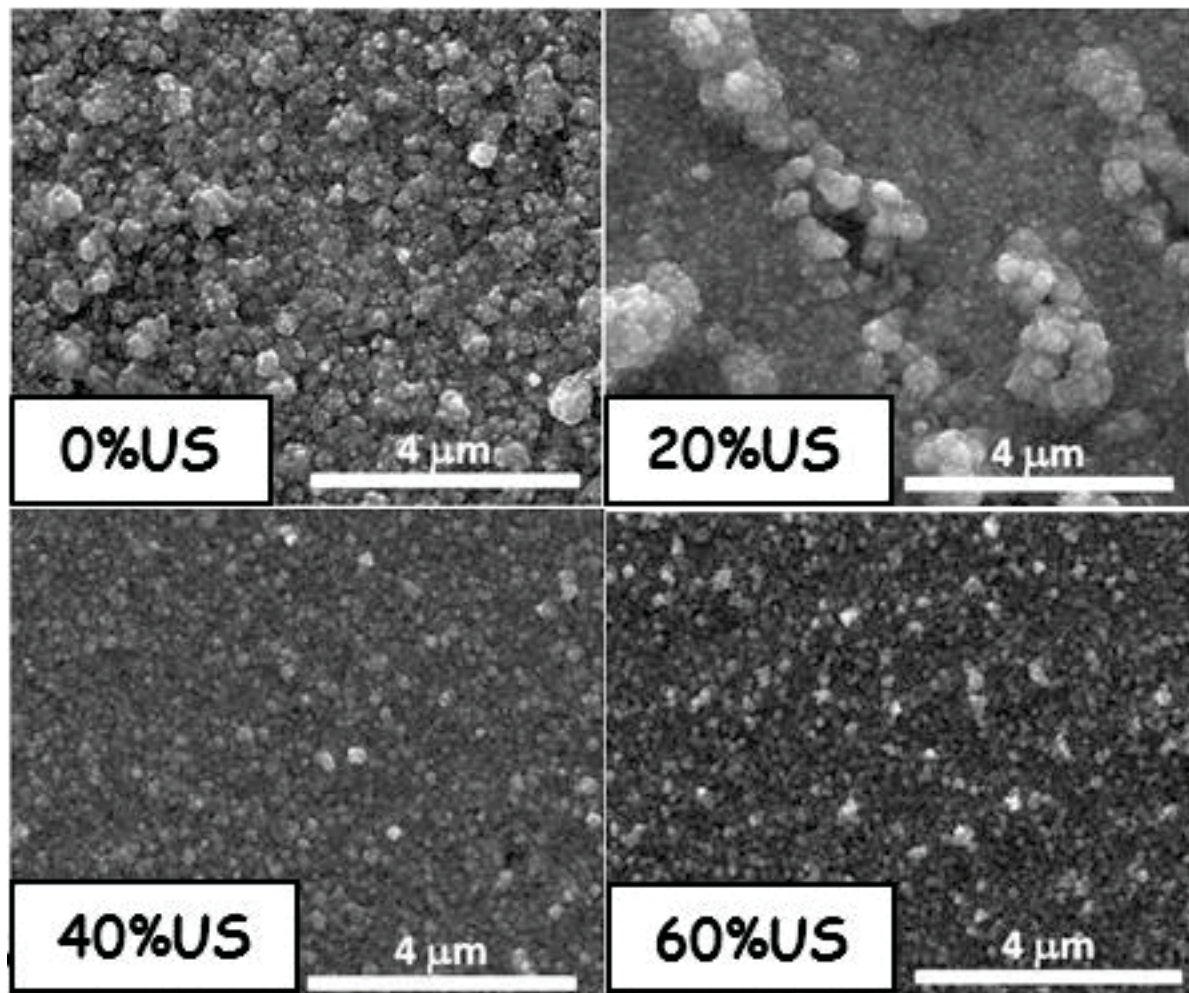


Figura 37: Imagens representativas FEG-MEV dos eletrodos modificados por PPI/nano-AP empregando diferentes amplitudes de US. Todos os eletrodos foram modificados pela mesma carga de deposição de PPI de 160 mC cm^{-2} .

Ao contrário das morfologias dos filmes de PPI/AP que não apresentaram mudanças significativas com a aplicação de diferentes amplitudes de ultrassom. A radiação ultrassônica afetou consideravelmente as nanopartículas de AP formado. Conforme descrito, a sonicação de sistemas coloidais de AP acarretam em partículas isoladas de, aproximadamente, 5 nm de diâmetro, (FIORITO, PABLO A *et al.*, 2005) obtendo menores valores se comparado com outras sínteses em meio aquoso. Assim, as nanopartículas sonicadas interagem intensivamente com os oligômeros de pirrol formados sobre a superfície do eletrodo alterando a morfologia do filme. O incremento na intensidade de ultrassom aumenta a interação entre o nano-AP e PPI, que conduz a superfícies mais lisas

(como visto parcialmente a 20% e completamente em 40% e 60 % de US), mas apresentando uma elevada rugosidade a um nível nanométrico.

A diferença morfológica pode ser observada nos experimentos eletroquímicos. A Figura 38 ilustra os voltamogramas dos diferentes eletrodos modificados, para melhor compreensão a escala de corrente descrita é a mesma para todos os experimentos. Na coluna da esquerda é possível observar as respostas individuais correspondentes ao PPI: o par redox em torno de -0,4 V e ao AP: em torno de 0,2 V. Na coluna da direita observa-se a resposta somente ao par redox do AP.

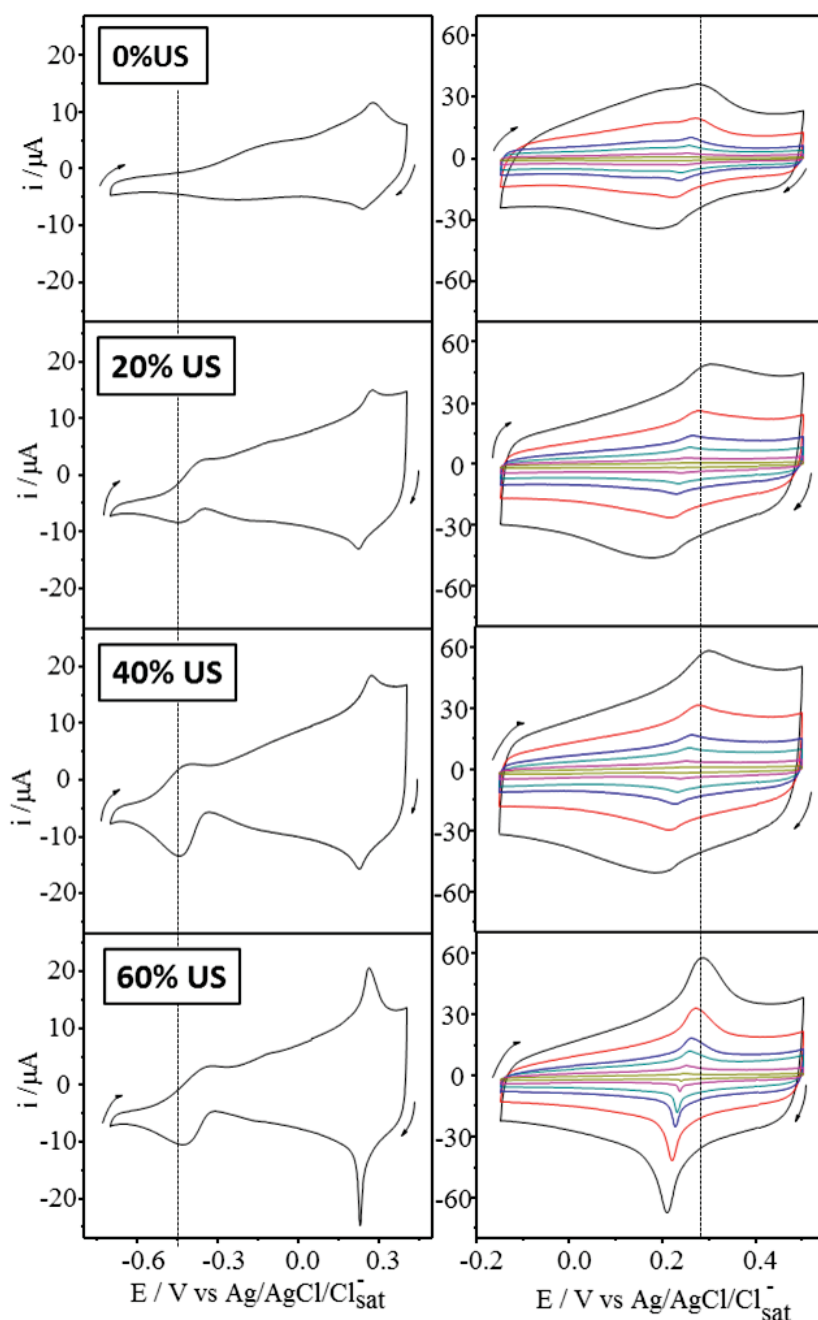


Figura 38: Coluna da esquerda: Voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados de PPI/nano-AP. Velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} . Coluna da direita: Voltametrias cíclicas em diferentes velocidades de varredura em uma janela de potencial limitada (—) 1, (—) 5, (—) 15, (—) 25, (—) 50 e (—) 100 mV s^{-1} . Eletrólito: KCl/HCl em pH 3.

As diferentes morfologias do AP resultam em diferentes comportamentos difusionais, o que é evidenciado na Figura 38. O aumento da amplitude do ultrassom nesse caso leva a um incremento também do processo difusional do filme polimérico, resultado que pode estar correlacionado com a alteração morfológica e compactação do filme polimérico.

Nota-se primeiramente a maior definição nos voltamogramas devido a maior intercalação na matriz polimérica, ocasionada pela alteração da superfície, conforme ilustrado na Figura 37 e confirmado na Figura 38. Na coluna da direita da Figura 38 avalia-se o efeito da velocidade de varredura para os pares redox do AP. O aumento de corrente evidenciado nos voltamogramas com o aumento da amplitude do ultrassom em filmes de mesma carga não pode ser vinculado exclusivamente ao aumento da quantidade de nano-AP incorporado ao PPI. Entretanto, o efeito de tamanho e distribuição do nano-AP avaliado nas imagens de MEV é trivial para o aumento da corrente e o aumento do processo difusional.

Outro efeito observado é a maior definição do par redox do PPI com a aplicação da radiação ultrassônica, o efeito pode ser correlacionado ao fato do ultrassom diminuir o diâmetro médio das partículas de AP e facilitar assim a incorporação no filme do PPI e aumentando assim a intercalação no PC, ao contrário do observado com partículas maiores como visto na condição de silêncio, confirmando a hipótese devido a baixa definição do par redox do PPI em 0% de ultrassom. (BARBERO *et al.*, 2000; CANO; RODRIGUEZ-AMARO; ROMERO, 2008)

A fim de verificar se a utilização do ultrassom aumentou a quantidade de AP incorporado ao filme realizou-se a integração dos picos anódicos do AP para os voltamogramas com a janela de potencial expandida e os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 5.

Tabela 5. Valores de integração dos picos anódicos do PPI/nano-AP entre 0,2 a 0,3V.

PPI/nano-AP	Carga Integrada / μC
0% US	0,032
20%US	0,014
40%US	0,032
60%US	0,026

Os valores obtidos ilustrados na Tabela 5 confirmam que a quantidade de nanomaterial depositado na matriz polimérica não se altera com a aplicação do ultrassom, evidenciando que os principais fatores para as diferentes respostas devem estar vinculados as diferentes morfologias e diferentes diâmetros das nanopartículas.

A forte interação entre PPI e o AP pode ser confirmada pelo teste da Figura 39. Os gráficos ilustram os resultados obtidos com a ciclagem por 200 ciclos na janela reduzida. A Figura 39 ilustra somente os casos de silêncio e 60 % de ultrassom devido à similaridade entre os resultados.

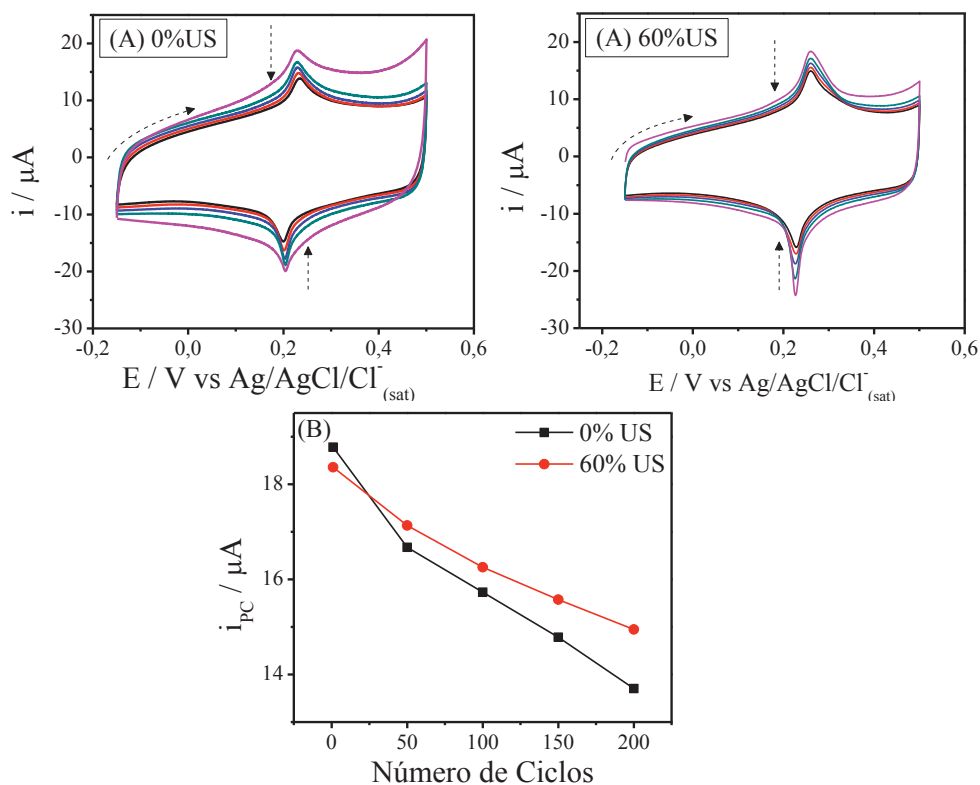


Figura 39: Voltametrias cíclicas dos eletrodos modificados de PPI/nano-AP para a 0% e 60% de amplitude de ultrassom. Velocidade de varredura de 25 mV s^{-1} e eletrólito KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. Número de ciclos (—) 1, (—) 50, (—) 100, (—) 150 e (—) 200. Corrente de pico versus número de ciclo para o pico anódico do AP.

O teste de estabilidade permite verificar que as nanopartículas de AP incorporadas a matriz polimérica permanecem mesmo após longo processo de intercalação/desintercalação. A corrente ao final de 200 ciclos é próxima para ambos os casos em torno de $15 \mu A$ evidenciando uma forte interação com a matriz, como comentado.

A análise das diferentes conjugações moleculares do PPI com o AP e as características condutoras foi estudada por espectroscopia Raman. Na Figura 40, são apresentados os espectros das amostras dos filmes de PPI/nano-AP coletadas no laser de excitação de $632,8 \text{ nm}$

Como visto anteriormente, o AP apresenta um pequeno número de bandas, relativas aos modos de vibração do metal-ligante (em torno de 500 cm^{-1}) e estiramento $C\equiv N$ na região 2150 cm^{-1} . Porém as respostas obtidas na Figura 40 são respectivas somente ao PPI

devido ao intenso sinal do polímero condutor, que possui um efeito forte de ressonância, encobrindo qualquer sinal referente ao AP. (FARAH *et al.*, 2012)

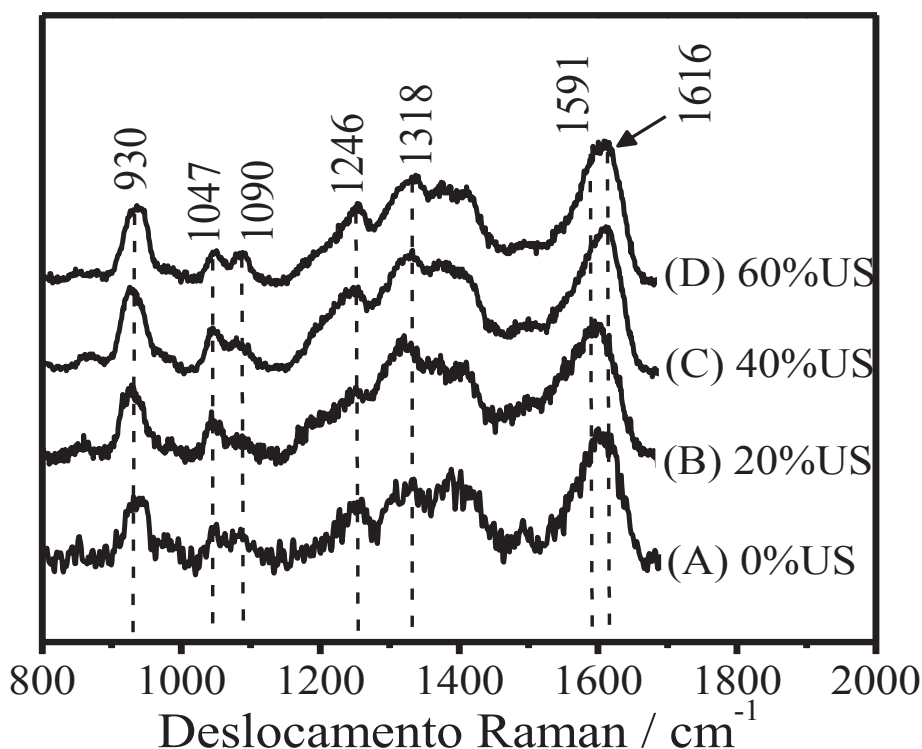


Figura 40: Espectro Raman dos eletrodos dos eletrodos modificados por PPI/nano-AP com carga depositada de 160 mC cm^{-2} e amplitudes de ultrassom de (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% amplitude de ultrassom.

Na Figura 40 verifica-se uma resposta diferente com o uso do ultrassom durante a eletrodeposição do filme PPI/nano-AP, nestes espectros observa-se o aumento da intensidade dos modos vibracionais relacionados as formas condutoras do PPI. Primeiramente, conclui-se que o método de síntese do filme híbrido pela codeposição do AP e o PPI é mais eficiente se comparado ao PPI/AP, devido aos altos níveis de dopagem do material obtido.

As bandas em 1616 , 1042 e 923 cm^{-1} correspondem aos modos das espécies oxidadas do PPI, conforme Tabela 2. Por meio desses modos vibracionais do polímero verifica-se que o uso do ultrassom na codeposição de PPI e AP aumenta a presença de formas condutoras intrinsecamente ligada a uma forma mais dopada. As bandas características da conjugação neutra do PPI, entretanto, não sofrem demasiada alteração como pode ser observado na região de 1318 e 1246 cm^{-1} , evidenciando uma coexistência de ambas as formas. Os dados apresentados nos espectros corroboram com os resultados obtidos por meio da VC (Figura 38) que evidencia um filme mais condutor, o qual é comprovado com a presença das bandas do estado condutor do PPI em maiores proporções.

A Figura 41 ilustra as deconvoluções das bandas descritas previamente, e em todos os casos há presença de uma resposta interligada a forma condutora e a outra para a forma neutra do PPI, como discutido. As razões estão expressas com o numerador da expressão relacionado com a forma condutora, portanto, o resultado da razão e a proporção condutor/neutro são relações diretamente proporcionais.

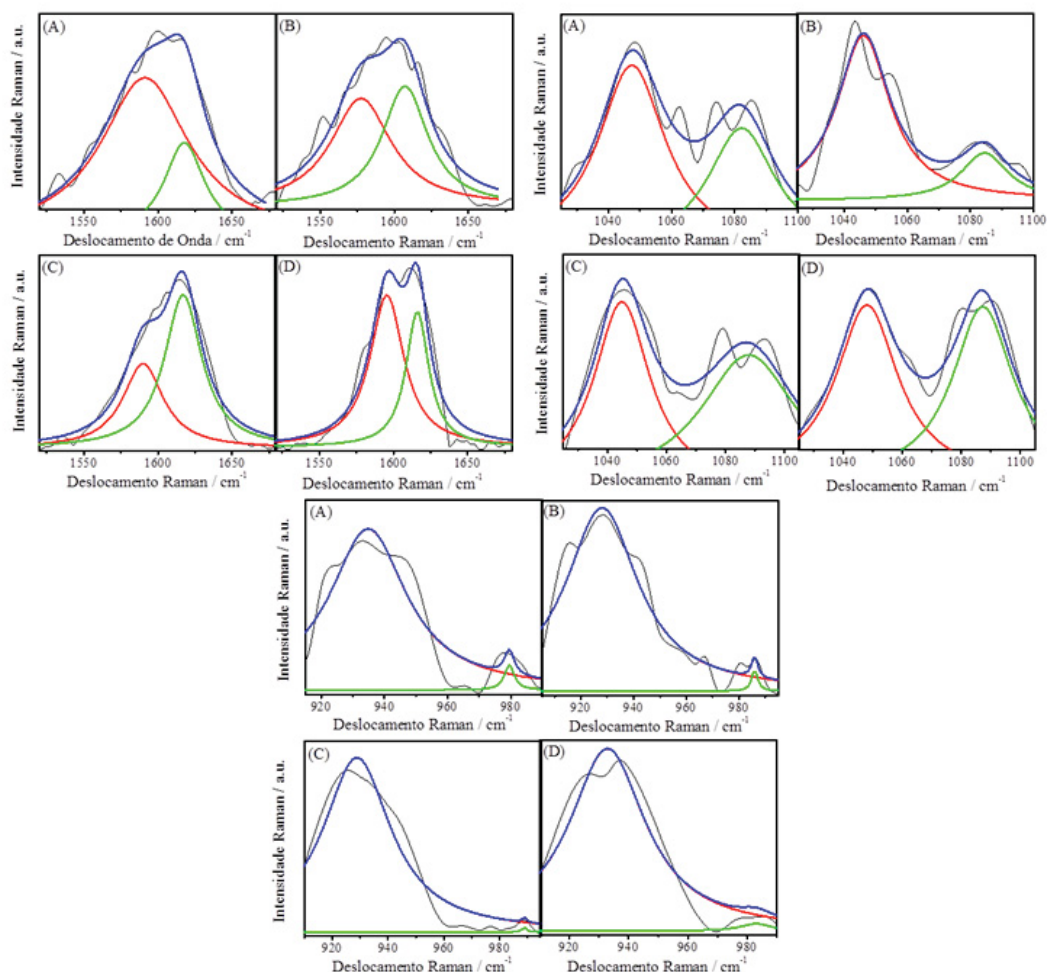


Figura 41: Deconvolução lorentziana dos espectros do PPI/nano-AP (Figura 38) dos eletrodos modificados com (A) 0 %, (B) 20 %, (C) 40 % e (D) 60 %US.

Primeiramente, observa-se as bandas em 1616 e 1591 cm^{-1} o aumento da razão de intensidade (I_{1616}/I_{1591}), ilustrado na Tabela 6, indicando maior presença de estruturas catiônicas na cadeia polimérica para os filmes preparados com 40% de amplitude de ultrassom. Importante ressaltar que diferentemente do eletrodo modificado PPI/DBS⁻ que apresentou menores valores para a razão I_{1616}/I_{1591} que a do silêncio, isto não é presenciado na Tabela 6 para o filme PPI/nano-AP indicando maior influência do ultrassom durante a síntese das nanopartículas.

As bandas em 1086 e 1048 cm^{-1} por outro lado evidenciam um aumento da razão para o caso de 40 % e 60 %US indicando maior predominância das estruturas condutoras

nessas amplitudes de ultrassom. A relação das bandas em 932 e 980 cm^{-1} aumenta conforme aumenta a amplitude do ultrassom, indicando maior deformação angular para as estruturas com a presença do ultrassom se comparadas sem o ultrassom.

Tabela 6. Correlações de intensidade das bandas para os filmes de PPI/nano-AP do espectro da Figura 40.

PPI/nano-AP	I_{1616}/I_{1591}	I_{1086}/I_{1048}	I_{932}/I_{980}
0%	0,271	0,656	50,95
20%	0,840	0,256	104,96
40%	1,669	1,219	530,56
60%	0,599	0,968	65,42

Conforme ilustrado na Tabela 6 e discutido, as razões das deconvoluções aumentam para as amostras na presença do ultrassom indicando um maior nível de dopagem do PPI com a sonicação conforme descrito na literatura. (TAOUIL *et al.*, 2011) É interessante ressaltar que com a inserção das nanopartículas o aumento das razões das deconvoluções foi mais significativo que para os valores do filme de PPI/DBS⁻ resultado inesperado devido ao comportamento semicondutor do AP se comparado com o DBS⁻.

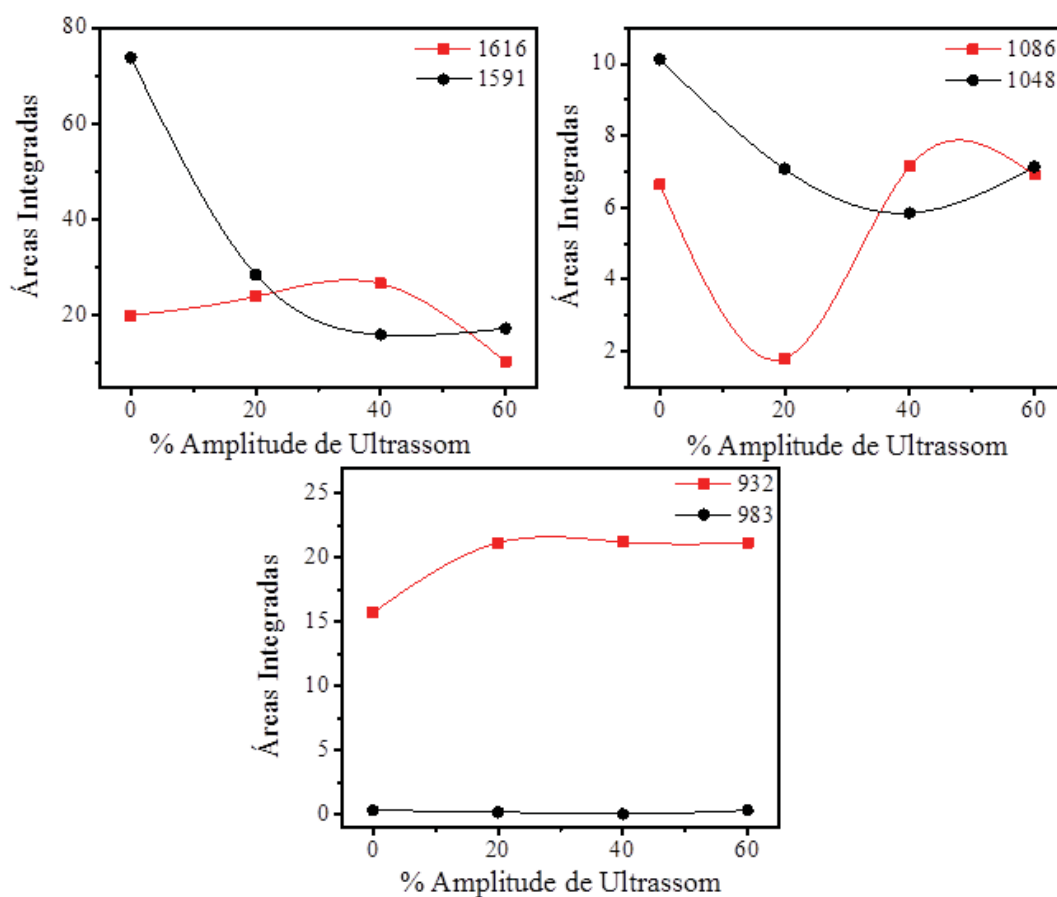


Figura 42: Áreas integradas versus % de amplitude de ultrassom utilizada para os filmes PPI/nano-AP.

A caracterização dos eletrodos modificados PPI/nano-AP nas amplitudes de ultrassom de: 0%, 20%, 40% e 60% US para o filme de 796 mC cm^{-2} foram realizadas por EIS a fim de estudar com mais aprofundamento as respostas interfaciais. A representação gráfica foi realizada no plano complexo de impedância (Z' versus Z'' – diagrama de Nyquist). Os diagramas de Nyquist para os eletrodos modificados foram realizados no potencial de $-0,55 \text{ V}$ sendo ilustrado na Figura 43 a região no voltamograma o qual o potencial se encontra. O potencial foi escolhido por tratar-se de uma região em que o PPI está em um estado intermediário entre a forma condutora e a forma neutra, dessa forma pode-se avaliar a transição neutro/condutor e a presença das diversas formas do PPI.

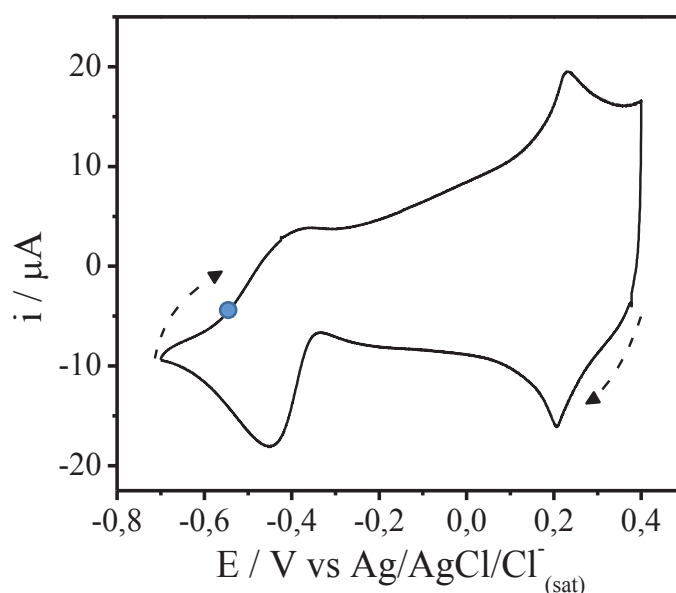


Figura 43: Voltametria cíclica do filme PPI/nano-AP com carga de 796 mC cm^{-2} . Velocidade de varredura 25 mV s^{-1} em eletrólito de KCl a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 3. O círculo azul indica o potencial analisado.

Na Figura 44 estão ilustrados os diagramas de Nyquist obtidos para os filmes de PPI/nano-AP com e sem a presença do ultrassom. Nos diagramas obtidos nota-se dois processos: a região do semicírculo relacionado a altas frequências devido a troca de cargas interfaciais e a baixas frequências consequente do processo capacitivo devido ao armazenamento de carga na matriz polimérica. (MARCHESI, LUÍS FERNANDO Q. P., 2010) Primeiramente, observa-se que a sonicação dos filmes de PPI/nano-AP resulta em uma mudança no processo faradaico como pode ser avaliado com a diminuição do arco do semicírculo na Figura 44.

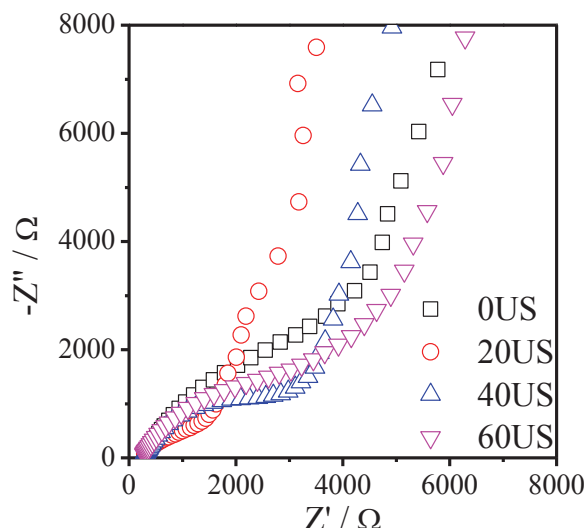


Figura 44: Diagramas de Nyquist obtidos para os filmes PPI/nano-AP. Diagramas com todos os todos eletrodos modificados.

A compreensão dos demais parâmetros em EIS é possível com o ajuste dos diagramas por um circuito equivalente, sendo o ajuste ilustrado na Figura 45. O circuito utilizado neste trabalho é o circuito de Randles adaptado que é constituído por uma resistência de solução em série com um CPE representativo da dupla camada elétrica (Q_{dl}) entre o eletrodo e a interface eletrolítica, sendo o Q_{dl} em paralelo com uma resistência de troca de carga (R_{ct}) que representa o processo interfacial e o CPE da capacitância a baixa frequência (Q_{lf}) relacionada com o armazenamento de carga no filme. (MARCHESI, L.F.; PEREIRA, 2014; MOSTANY; SCHARIFKER, 1997; XU *et al.*, 2004)

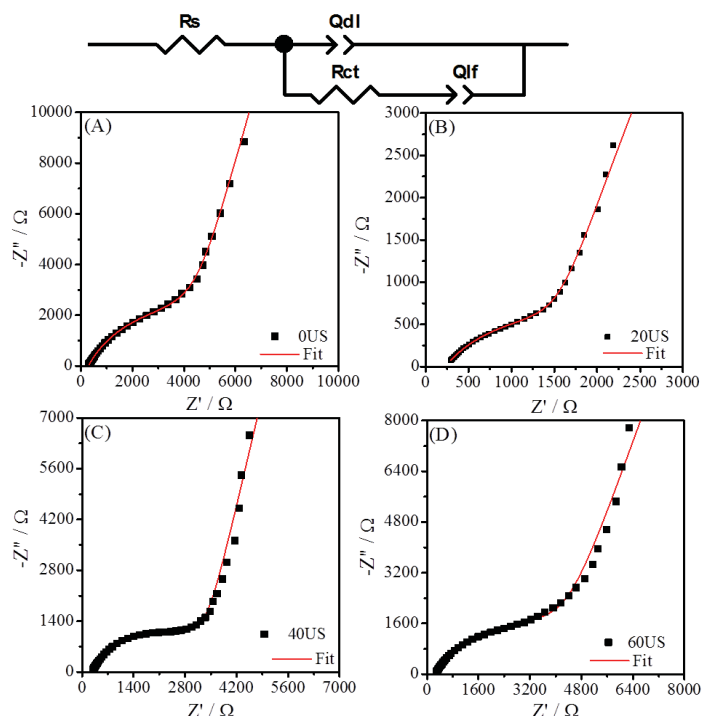


Figura 45: Circuito equivalente e diagramas de Nyquist obtidos para PPI/nano-AP. (A) 0%, (B) 20%, (C) 40% e (D) 60% amplitude de ultrassom medidos a -0,55 V. Eletrolito: KCl 0,1 mol L⁻¹ em pH 3. (■) valores experimentais e (—) ajuste das curvas por meio do circuito equivalente.

A Tabela 7 ilustra os valores obtidos por meio dos ajustes dos diagramas ilustrados na Figura 45. O parâmetro R_s relacionado com a resistência da solução é de complexa interpretação devido a dependência com a composição do meio e a posição do eletrodo, sendo somente evidenciada na Tabela 7 a fim de ilustrar todos os parâmetros obtidos.

Tabela 7. Parâmetros do circuito equivalente para os filmes PPI/nano-AP.

% US	$R_{ct} / \Omega \text{cm}^2$	$R_s / \Omega \text{cm}^2$	$Q_{dl} / \mu \text{Fs}^{n-1} \text{cm}^{-2}$	n_{dl}	$Q_{lf} / \mu \text{Fs}^{n-1} \text{cm}^{-2}$	n_{lf}
0	6857	284,9	24,62	0,6917	65,108	0,8898
20	2112	222,9	45,26	0,5653	74,62	0,8641
40	3504	269,1	15,72	0,7146	164,7	0,8679
60	5426	236,3	25,92	0,6496	148,95	0,8442

O gráfico da Figura 46 ilustra os valores obtidos da resistência de troca de carga para os filmes do PPI/nano-AP. Os valores da R_{ct} para os eletrodos modificados variam de 6857 a 5426 Ω para 0 e 60 %US, respectivamente. Verifica-se que há uma brusca alteração do valor de 0 % para 20 %US, aumentando novamente para 40 % e 60 %US. A primeira alteração de 0 % para 20 %US é explicada devido as alterações na morfologia do filme que alteram significativamente, conforme discutido previamente. Fato também observado nos diagramas de Nyquist da Figura 44 por meio da diminuição do arco do semicírculo. O aumento para as demais amplitudes é devido ao aumento da carga intercalada de AP na matriz polimérica, sendo o AP um composto de baixa condutibilidade acarretando assim em um aumento da R_{ct} , conforme comprovado pelo aumento da área integrada nos voltamogramas vinculando o aumento mássico de AP nos filmes.

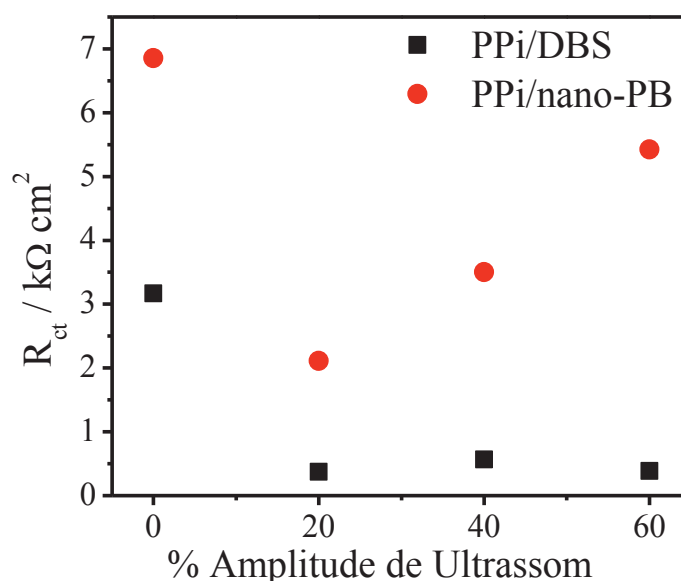


Figura 46: Gráfico da resistência de troca de carga (R_{ct}) versus porcentagem de amplitude de ultrassom para o potencial -0,55V.

Ao comparar os valores de R_{ct} dos filmes de PPI/DBS⁻ com os PPI/nano-AP nota-se um aumento significativo dos valores obtidos. O aumento da resistência é devido a diferença dos dopantes, o DBS é amplamente utilizado e estudado por melhorar as propriedades condutoras do PPI justificando assim os menores valores obtidos para este filme da R_{ct} . (DALL'ANTONIA *et al.*, 2002)

A drástica alteração da R_{ct} representada na Figura 46 é diretamente ligada ao valor obtido do Q_{dl} . A Figura 47 (A) ilustra os resultados obtidos por meio dos ajustes em relação à amplitude de ultrassom utilizado. Nota-se também uma alteração significativa do filme com 20 %US em que há aumento do valor da capacitância da dupla camada elétrica devido a maior carga acumulada no filme. Corroborando com os valores obtidos para a R_{ct} em que há alteração significativa para o filme com 20 %US devido a maior carga acumulada na dupla camada elétrica facilitando assim a entrada do contra-íon para o processo redox. A Figura 47 (B) representa os valores de n_{dl} que podem variar de 0 a 1 de acordo com o comportamento exibido pelo sistema, com $n = 0$ apresenta comportamento resistivo e quando $n = 1$ comportamento capacitivo. Verifica-se, portanto, que com o uso do ultrassom esse valor aumenta evidenciando um acúmulo de carga mais nítido para as amostras sonicadas.

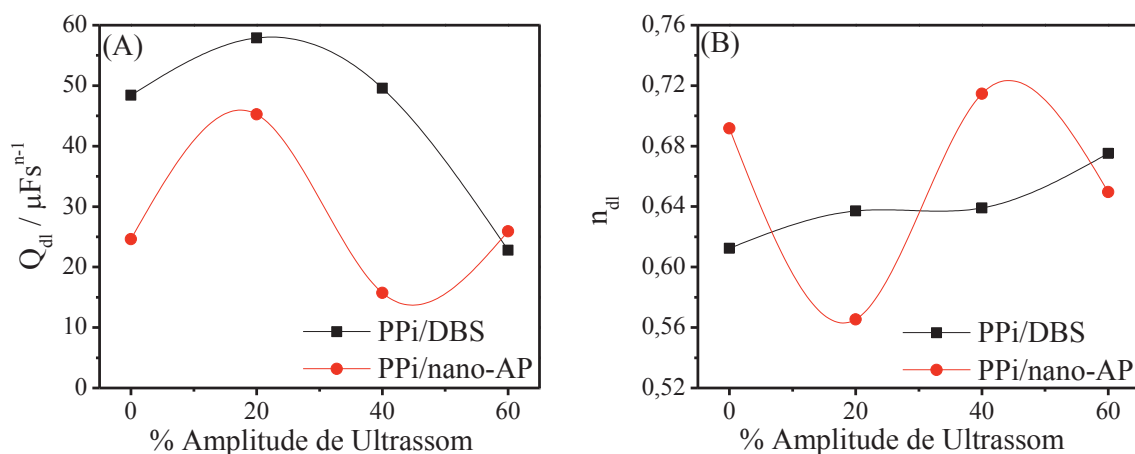


Figura 47: (A) Gráfico da capacitância da dupla camada elétrica versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{dl} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de -0,55 V.

A Figura 48 (A) ilustra os valores de Q_{lf} obtidos versus a % de ultrassom utilizado. Por meio desse gráfico verifica-se a diminuição da Q_{lf} com o uso do ultrassom fato que destoa dos dados apresentados, pois os valores de Q_{lf} e n_{lf} aumentam para filmes mais condutores em que há maior presença de contra-íons intercalados para garantir a eletroneutralidade da cadeia. O valor obtido diminui com o uso do ultrassom, resultado explicado pela distribuição de cargas na superfície do filme.

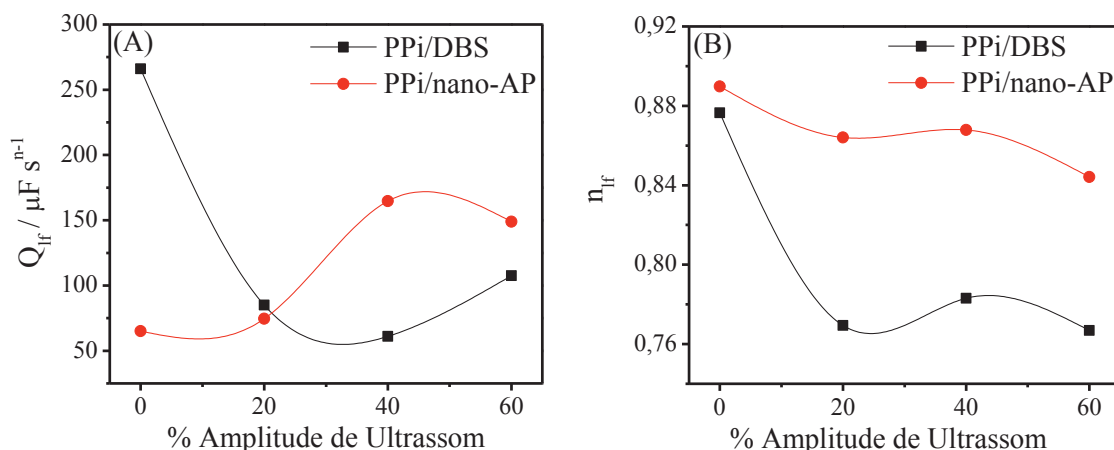


Figura 48: (A) Gráfico da capacitância de baixa frequência versus % de amplitude de ultrassom. (B) Valores de n_{lf} versus % amplitude de ultrassom. Ambos para o potencial de -0,55 V.

A caracterização dos eletrodos modificados PPI/nano-AP até aqui evidenciaram mudanças significativas na estrutura morfológica e eletrônica devido a incorporação de nanopartículas de AP e também devido ao uso do ultrassom. Ressalta-se a amostra com 20 %US que apresentou mudanças mais significativas em todos os métodos de caracterização indicando a taxa de ultrassom mais promissora. Os resultados até então indicam e possibilitam o uso de tais materiais para uso como biosensores devido à boa difusionabilidade, menores valores de R_{ct} e maior quantidade de cargas intercaladas.

4.3.1 Eletrocatalise do Peróxido de Hidrogênio

A fim de aplicar os diferentes eletrodos modificados de PPI/nano-AP obtidos com o ultrassom foi realizado o ensaio eletrocatalítico frente ao peróxido de hidrogênio. O H_2O_2 é um subproduto de inúmeros processos biológicos e matéria prima para inúmeros processos industriais, e por a determinação e seletividade do analito tem requerido enorme interesse de cientistas. (SITNIKOVA *et al.*, 2011) O desempenho eletrocatalítico do filme de PPI/nano-AP é descrito na Figura 49. O processo eletrocatalítico ocorre com o peróxido de hidrogênio sendo reduzido para água pelo BP o qual é imediatamente oxidado para AP devido a troca eletrônica com o eletrodo.

A reação de eletrocatalise é evidenciada no voltamograma da Figura 50 devido o aumento da corrente catódica no potencial de 0 V, corroborando que somente a forma BP reage com o H_2O_2 . (FIORITO, PABLO A.; TORRESI, 2005) Como esperado a corrente anódica diminui em 0,0 V como consequência do consumo com o aumento da concentração de 0 para 3,5 mmol L⁻¹.

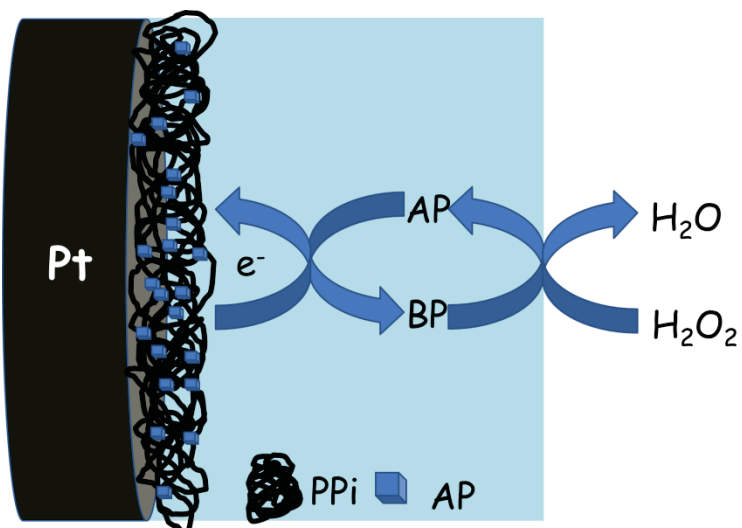


Figura 49: Esquema do comportamento eletrocatalítico do eletrodo modificado PPI/nano-AP.

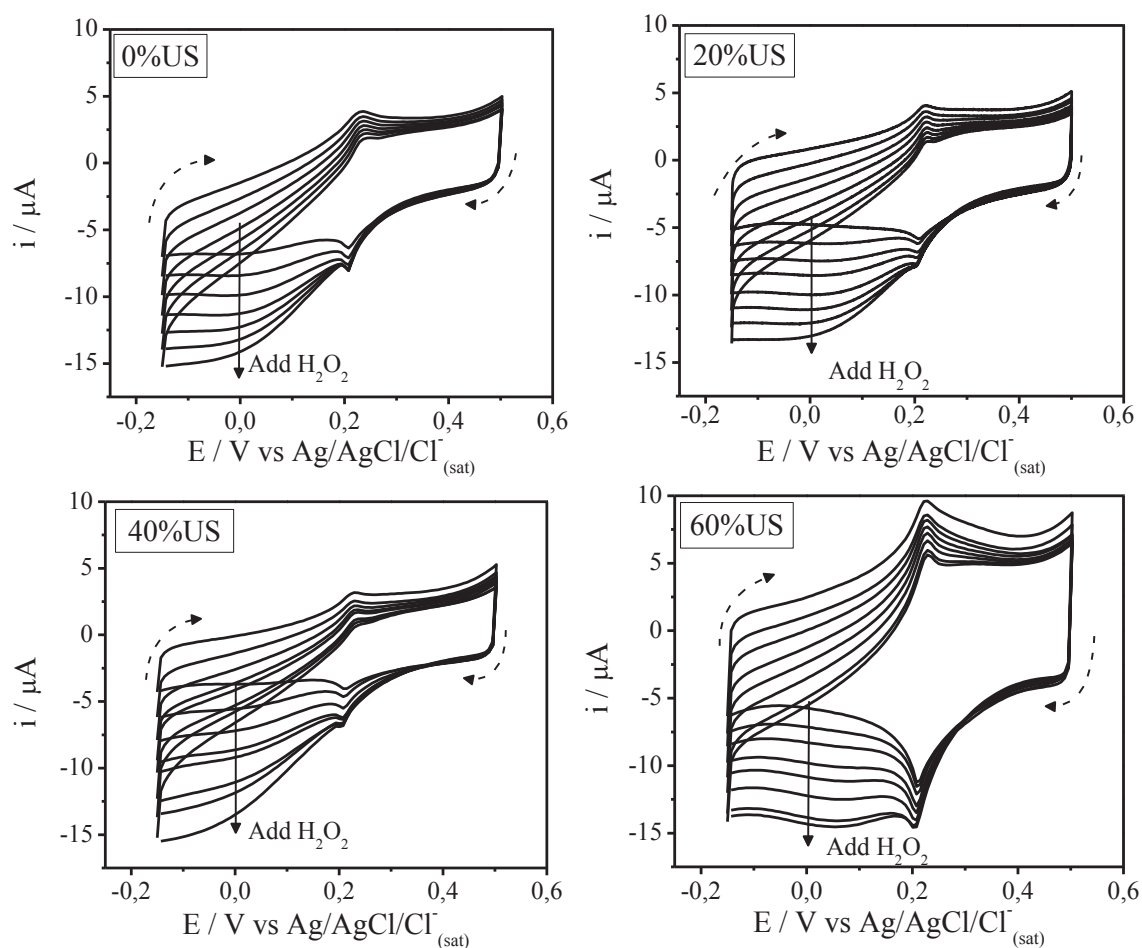


Figura 50: Voltamogramas dos eletrodos modificados em KCl 0,1 mol L⁻¹ pH 3 contendo diferentes quantidades de H₂O₂, velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹.

A validação da influência do ultrassom nas propriedades eletrocatalíticas frente ao H₂O₂ dos diferentes eletrodos modificados foi realizada somente com a construção das curvas de calibração, sendo ilustrada na Figura 51.

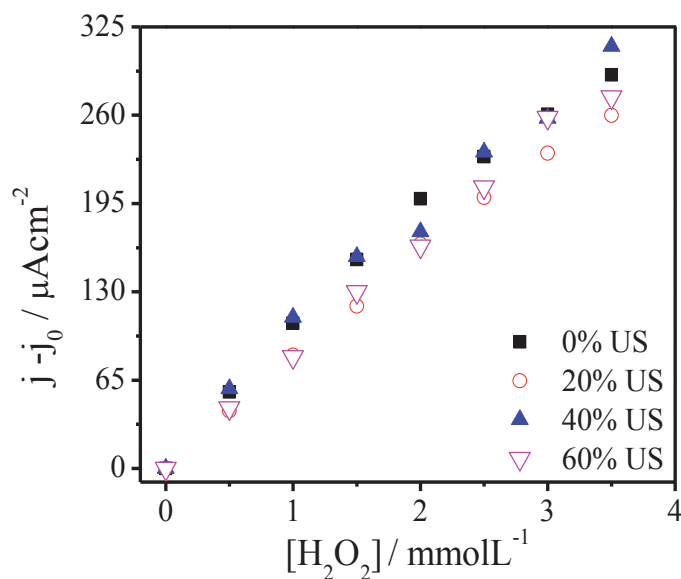
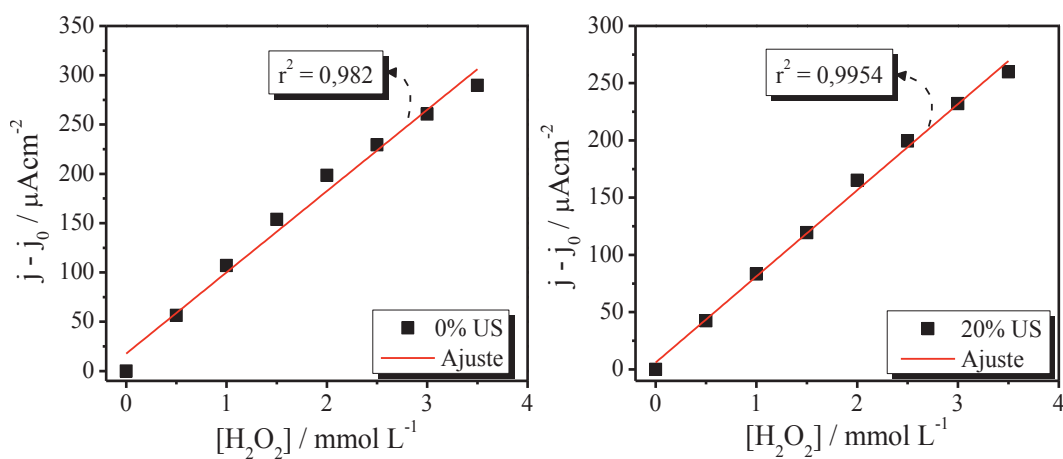


Figura 51: Curva analítica analisadas no potencial de 0,0 V para detecção do peróxido de hidrogênio.

É possível verificar na Figura 51 que as curvas apresentam-se de maneira semelhante sem significativas alterações aparente entre os eletrodos com e sem ultrassom. A fim de verificar e analisar as propriedades eletrocatalíticas realizou o ajuste das curvas da Figura 51 ilustradas na Figura 52.

Verifica-se na Figura 52 que os ajustes apresentam bons valores de correlação linear e não apresentarem perda de linearidade. Os valores obtidos para as linearizações propostas para as curvas seguem ilustradas na Tabela 8.



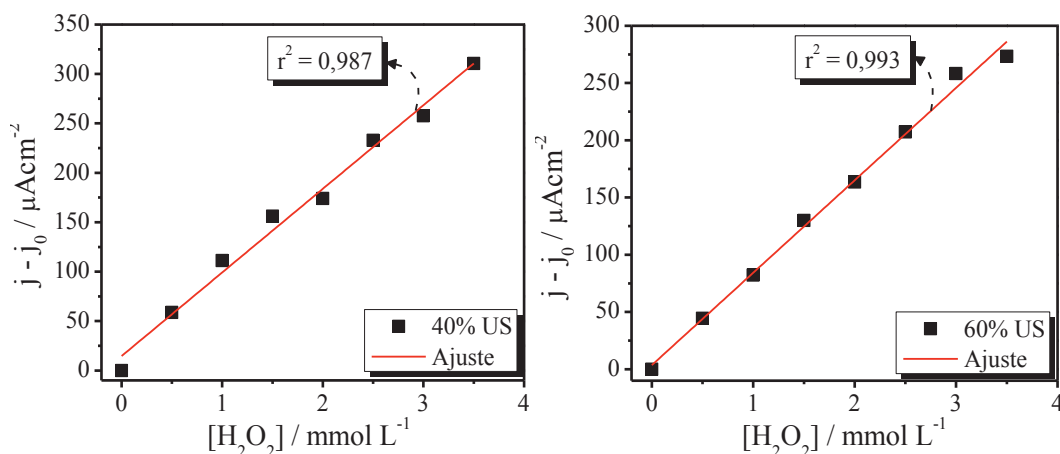


Figura 52: Ajuste linear das curvas analíticas obtidas para os eletrodos modificados PPi/nano-AP.

Tabela 8: Equações do gráfico analítico da Figura 52 e os coeficientes de correlação.

Eletrodos Modificados	Equações ($y = a + bx$)	Coeficientes de Correlação
PPi/nano-AP 0 %US	$y = 1,76 \times 10^{-5} + 8,24 \times 10^{-5}(x)$	0,982
PPi/nano-AP 20 %US	$y = 6,00 \times 10^{-6} + 7,52 \times 10^{-5}(x)$	0,995
PPi/nano-AP 40%US	$y = 1,46 \times 10^{-5} + 8,46 \times 10^{-5}(x)$	0,987
PPi/nano-AP 60 %US	$y = 3,56 \times 10^{-6} + 8,07 \times 10^{-5}(x)$	0,993

Por meio dos valores obtidos na Tabela 8 é possível a análise dos parâmetros de desempenho analíticos para os eletrodos modificados. No trabalho analisamos a sensibilidade normalizada (S) dos filmes por meio do coeficiente angular das retas obtidas. O termo S é definido como a razão direta entre a sensibilidade e a carga depositada de AP. Utilizou-se o termo normalizado a fim de avaliar o efeito do ultrassom na eletropolimerização, pois a integração das cargas de AP nos voltamogramas obtidos para os filmes PPi/nano-AP evidenciam que a quantidade presente de AP em cada amostra é diferenciada. As respectivas sensibilidades normalizadas (alterando-se a amplitude de ultrassom) estão ilustradas na Figura 53.

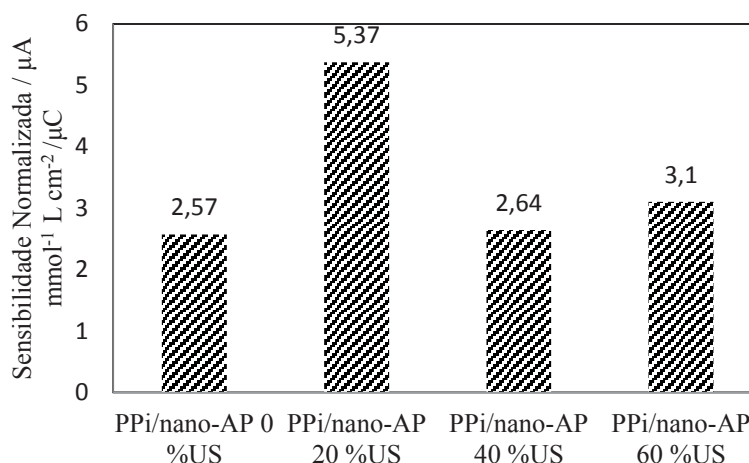


Figura 53: Sensibilidade normalizada para os eletrodos modificados PPi/nano-AP.

A partir da Figura 53 fica evidente que a sonicação em si melhora as propriedades eletrocatalíticas dos materiais híbridos de PPI e AP. Mesmo apresentando menor valor de carga integrada de AP nos voltamogramas obtidos o eletrodo modificado com 20 %US foi que apresentou resultados mais sensíveis frente ao H_2O_2 . O melhor desempenho da amostra preparada com 20 %US corrobora com os valores obtidos de EIS os quais demonstram um filme com maior quantidade de cargas intercaladas e baixa resistência de troca de carga, possuindo assim os fatores primordiais para as reações interfaciais da eletrocatalise.

A fim de realizar a comparação com os dados da literatura na Tabela 9 estão listados alguns materiais estudados para a determinação eletrocatalítica do H_2O_2 .

Tabela 9. Parâmetros analíticos obtidos na determinação do peróxido de hidrogênio para diferentes eletrodos modificados.

Eletrodo Modificado	Forma de detecção	Sensibilidade / $\mu A/mmole L^{-1}cm^{-2}$	Referência
PPI/nano-AP 0%US	VC	82,43	Este trabalho
PPI/nano-AP 20%US	VC	75,25	Este trabalho
PPI/nano-AP 40%US	VC	84,59	Este trabalho
PPI/nano-AP 60%US	VC	80,74	Este trabalho
AP	Amperometria	340,9	(KARYAKIN, A. A., 1995)
PPI/NiHCNFe	VC	88,33	(FIORITO, PABLO A.; TORRESI, 2005)
GO-AP	Amperometria	408,7	(ZHANG <i>et al.</i> , 2011)
MWNT-AP	Amperometria	153,7	(ZHAI <i>et al.</i> , 2009)

É possível verificar na Tabela 9 que os valores obtidos de sensibilidade para os materiais preparados estão condizentes com a literatura. E ao se comparar os resultados obtidos verifica-se que a sensibilidade do material produzido encontra-se abaixo dos materiais mais recentes como o óxido de grafeno (GO)/AP e o nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWNT)/AP devido a maior facilidade de troca de elétrons entre o eletrodo e o analito nestes materiais. Porém, ao comparar com o material híbrido de PPI e hexacianoferrato de níquel (NiHCNFe) o eletrodo modificado preparado neste trabalho apresentou maior sensibilidade confirmando que o composto híbrido formado é uma alternativa para produção de biosensores de uma forma barata e simples.

Os resultados apresentados no trabalho são promissores devido a possibilidade de incorporação na matriz polimérica de biomoléculas, como enzimas para desenvolvimento

de biosensores. A alta estabilidade e a boa sensibilidade frente ao peróxido de hidrogênio indicam que o uso da radiação ultrassônica durante a eletrodeposição dos eletrodos modificados é um promissor método para preparo de sensores em diferentes áreas e condições ambientais.

5. CONCLUSÕES

A eletropolimerização do PPI dopado com DBS⁻ na presença de diferentes amplitudes de ultrassom proporcionou um material de fácil preparo com melhorias nas propriedades do PPI. O filme formado na presença da radiação ultrassônica demonstrou diferença morfológica e eletrônica. As alterações obtidas resultaram em respostas otimizadas em relação ao nível de dopagem e distribuição de carga.

O estudo dos efeitos do ultrassom nos filmes de PPI/DBS⁻ evidenciaram mudanças significativas na estrutura eletrônica e morfológica, entretanto, pesquisas ainda devem ser feitas para o completo entendimento dos efeitos do ultrassom na eletropolimerização do PPI.

A deposição direta do AP durante a eletropolimerização do PPI apresentou-se como o método mais notável de intercalação do AP devido ao incremento da condutividade do PPI, maior facilidade difusional, maiores níveis de dopagem e ótima sensibilidade eletrocatalítica frente o peróxido de hidrogênio. Devido a isso eletrodos modificados PPI/nano-AP apresentam grande potencial para o desenvolvimento de biosensores, pois podem ser construídos por uma metodologia simples, rápida e barata.

REFERÊNCIAS

- ANTONIO, Marco *et al.* **O efeito do ultra-som em reações químicas.** *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 251–256, 2000.
- ARENAS, M C *et al.* **Simple one-step ultrasonic synthesis of anatase titania/polypyrrole nanocomposites.** *Ultrasonics sonochemistry*, v. 20, n. 2, p. 777–84, 2013.
- AZEVEDO, W M *et al.* **The effect of ultrasonic waves in conducting polymer solution.** *Ultrasonics sonochemistry*, v. 13, n. 5, p. 433–7, 2006.
- BALINT, Richard; CASSIDY, Nigel J; CARTMELL, Sarah H. **Conductive polymers: towards a smart biomaterial for tissue engineering.** *Acta biomaterialia*, v. 10, n. 6, p. 2341–53, 2014.
- BANG, Jin Ho; SUSLICK, Kenneth S. **Applications of ultrasound to the synthesis of nanostructured materials.** *Advanced materials (Deerfield Beach, Fla.)*, v. 22, n. 10, p. 1039–59, 2010.
- BARBERO, C *et al.* **An EQCM electroacoustic study of poly (vinylferrocene) modified electrodes in different aqueous electrolytes.** *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 3895–3906, 2000.
- BARBOZA, J. C. S.; SERRA, A. A. **Ultra-som(I): Influência do Ultra-som na Química.** *Química Nova*, v. 15, n. 4, p. 302, 1992.
- BREDAS, J. L.; STREET, G. B. **Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers.** *American Chemical Society*, v. 1305, n. 4, p. 309–315, 1985.
- CANO, Manuel; RODRIGUEZ-AMARO, Rafael; ROMERO, Antonio J F. **A New Method Based on the Butler - Volmer Formalism to Evaluate Voltammetric Cation and Anion Sensors.** *Journal Physical Chemistry B*, v. 112, p. 15596–15603, 2008.
- CETINER, S. *et al.* **Electrospun Nanofibers of Polypyrrole-Poly(Acrylonitrile-co-Vinyl Acetate).** *Textile Research Journal*, v. 80, n. 17, p. 1784–1792, 2010.
- CHIANG, C. K. *et al.* **Electrical conductivity in doped polyacetylene.** *Physical Review Letters*, v. 39, n. 17, p. 1098–1101, 1977.
- CROWLEY, Karl; CASSIDY, John. **In situ resonance Raman spectroelectrochemistry of polypyrrole doped with dodecylbenzenesulfonate.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 547, n. 1, p. 75–82, 2003.
- DALL'ANTONIA, Luiz H. *et al.* **A new sensor for ammonia determination based on polypyrrole films doped with dodecylbenzenesulfonate (DBSA) ions.** *Electroanalysis*, v. 14, p. 1577–1586, 2002.
- DAS, Tapan K.; PRUSTY, Smita. **Review on Conducting Polymers and Their Applications.** *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, v. 51, n. 14, p. 1487–1500, 2012.

DAVIDSON, R.G.; TURNER, T.G. **An IR spectroscopic study of the electrochemical reduction of polypyrrole doped with dodecylsulfate anion.** *Synthetic Metals*, v. 72, n. 2, p. 121–128, 1995.

DAVOGLIO, Rogério A; **Eletrossíntese , Caracterização e Testes de Compósitos de Polipirrol e Poli (DMcT) sobre Fibra de Carbono como Catodos de Baterias Secundárias e Eletrodos de Supercapacitores.** 2009. 105 f. Universidade Federal de São Carlos, 2009.

DE PAOLI, Marco a. *et al.* **Study of the electrochromism of polypyrrole/dodecylsulfate in aqueous solutions.** *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 7, p. 1145–1148, 1990.

DEIVANAYAKI, S *et al.* **Optik Synthesis and characterization of polypyrrole / TiO 2 composites by chemical oxidative method.** *Optik - International Journal for Light and Electron Optics*, v. 124, n. 12, p. 1089–1091, 2013.

DEJEU, Jérôme *et al.* **Morphological and adhesive properties of polypyrrole films synthesized by sonoelectrochemical technique.** *Synthetic Metals*, v. 160, n. 23-24, p. 2540–2545, dez. 2010..

ESTEVES, Ana Catarina C; BARROS-TIMMONS, Ana; TRINDADE, Tito. **Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos.** *Química Nova*, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

ET TAOUIL, Abdeslam *et al.* **Effects of high frequency ultrasound irradiation on doping level and electroactivity of conducting polymers: Influence of OH• radicals.** *Polymer Degradation and Stability*, v. 98, n. 8, p. 1413–1418, 2013.

ET TAOUIL, Abdeslam *et al.* **Relation between structure and ions mobility in polypyrrole electrosynthesized under high frequency ultrasound irradiation.** *Electrochimica Acta*, v. 58, p. 67–75, 2011.

FALL, M. *et al.* **Electrochemical properties and electrochemical impedance spectroscopy of polypyrrole-coated platinum electrodes.** *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, v. 20, n. 2, p. 279–293, 2006..

FARAH, A M *et al.* **Fabrication of prussian blue/multi-walled carbon nanotubes modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of hydrogen peroxide.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 5, p. 4302–4313, 2012.

FENG, Xiaomiao *et al.* **Synthesis of functional polypyrrole/prussian blue and polypyrrole/Ag composite microtubes by using a reactive template.** *Nanotechnology*, v. 18, n. 19, p. 195603, 2007.

FIORITO, Pablo A *et al.* **Synthesis, characterization and immobilization of Prussian blue nanoparticles. A potential tool for biosensing devices.** *Chemical Communications*, n. 3, p. 366–368, 2005.

FIORITO, Pablo a.; TORRESI, Susana I. C. **Hybrid nickel hexacyanoferrate/polypyrrole composite as mediator for hydrogen peroxide detection**

and its application in oxidase-based biosensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 581, n. 1, p. 31–37, 2005.

FLINT, Edward B; SUSLICK, Kenneth S. **The Temperature of Cavitation.** *Science*, v. 253, 1991.

FRUTOS, F.J. Guillamón; OTERO, T. Fernández; ROMERO, A.J. Fernández. **Structural reorganization of the PPy/DBS films caused by the reduction branch of potentiodynamic polymerization.** *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 11, p. 3621–3629, 2007.

GARBELLINI, Gustavo S; SALAZAR-BANDA, Giancarlo R; AVACA, Luis A. **Aplicação do ultra-som em sistemas eletroquímicos: considerações teóricas e experimentais.** *Química Nova*, v. 31, n. 1, p. 123–133, 2008.

GARCIA-BELMONTE, Germà; BISQUERT, Juan. **Impedance analysis of galvanostatically synthesized polypyrrole films. Correlation of ionic diffusion and capacitance parameters with the electrode morphology.** *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 4263–4272, 2002.

GEDANKEN, Aharon. **Doping nanoparticles into polymers and ceramics using ultrasound radiation.** *Ultrasonics sonochemistry*, v. 14, n. 4, p. 418–30, 2007.

GEDANKEN, Aharon. **Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials.** *Ultrasonics sonochemistry*, v. 11, p. 47–55, 2004.

HASS, Roland; GARCÍA-CAÑADAS, Jorge; GARCIA-BELMONTE, Germà. **Electrochemical impedance analysis of the redox switching hysteresis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) films.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 577, n. 1, p. 99–105, 2005.

HE, Zhiqiao *et al.* **p-Aminophenol degradation by ozonation combined with sonolysis: Operating conditions influence and mechanism.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 14, p. 568–574, 2007.

HORNOK, Viktória; DÉKÁNY, Imre. **Synthesis and stabilization of Prussian blue nanoparticles and application for sensors.** *Journal of colloid and interface science*, v. 309, n. 1, p. 176–82, 2007.

IKEDA, O; YONEYAMA, H. **Polypyrrole film electrodes electrochemically doped with colloidal Prussian Blue.** *Journal Electroanal. Chem.*, v. 265, p. 323–327, 1989.

ITAYA, Kingo; SHOJI, Nobuyoshi; UCHIDA, Isamu. **Catalysis of the reduction of molecular oxygen to water at Prussian blue modified electrodes.** *Journal of the American Chemical Society*, v. 106, p. 3423–3429, 1984.

KARYAKIN, A. A. **Prussian blue-based first-generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose.** *Analytical Chemistry*, v. 67, n. 14, p. 2419–2423, 1995.

KARYAKIN, Arkady A; CHAPLIN, Martin F. **Polypyrrole-Prussian Blue films with controlled level of doping : codeposition of polypyrrole and Prussian Blue.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 370, p. 301–303, 1994.

KARYAKIN, Arkady a. **Prussian Blue and Its Analogues: Electrochemistry and Analytical Applications.** *Electroanalysis*, v. 13, n. 10, p. 813–819, 2001.

KARYAKIN, Arkady a.; GITELMACHER, Olga V.; KARYAKINA, Elena E. **A High-Sensitive Glucose Amperometric Biosensor Based on Prussian Blue Modified Electrodes.** *Analytical Letters*, v. 27, n. 15, p. 2861–2869, 1994.

KARYAKIN, Arkady a.; KARYAKINA, Elena E.; GORTON, Lo. **The electrocatalytic activity of Prussian blue in hydrogen peroxide reduction studied using a wall-jet electrode with continuous flow.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 456, n. 1-2, p. 97–104, 1998.

KERTESZ, Miklos; CHOI, Cheol Ho; YANG, Shujiang. **Conjugated polymers and aromaticity.** *Chemical Reviews*, v. 105, p. 3448–3481, 2005.

KUMAR, D; SHARMA, R C. **Advances in conductive polymers.** *European Polymer Journal*, v. 8, p. 1053–1060, 1998.

LIBMAN, Jacqueline; SHANZER, Abraham. **A New Technique for Characterizing the Porous Structure of Materials: Standard Porosimetry of Polyaniline Emeraldine Salts and Bases.** *Advanced Materials*, v. 274, n. 9, p. 746–749, 1997.

LORIMER, John P; MASON, Timothy J. **Sonochemistry-The Physical Aspects.** *Chemical Society Reviews*, v. 16, n. 3, p. 239–274, 1987.

LU, W; WALLACE, G G; KARAYAKIN, A a. **Use of Prussian Blue/Conducting Polymer Modified Electrodes for the Detection of Cytochrome C.** *Electroanalysis*, v. 10, p. 472–476, 1998.

LU, Xiaofeng *et al.* **One-dimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications.** *Progress in Polymer Science*, v. 36, n. 5, p. 671–712, 2011.

LUDI, Andreas; GUDEL, Hans Ulrich. **Structural Chemistry of Polynuclear Transition Metal Cyanides.** 1. ed. Springer Netherlands, 1973.

LUO, Jyi-Jin; DANIEL, Isaac M. **Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites.** *Composites Science and Technology*, v. 63, n. 11, p. 1607–1616, 2003.

MACDIARMID, A. G. **“Synthetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture).** *Angewandte Chemie International Edition*, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.

MAGDESIEVA, Tatiana V. *et al.* **Polypyrrole–palladium nanoparticles composite as efficient catalyst for Suzuki–Miyaura coupling.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 353-354, p. 50–57, 2012.

MAIA, D. J.; *et al.* **Síntese de Polímeros Condutores em Matrizes Sólidas Hospedeiras.** *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 204, 2000.

MARCHESI, L.F.; PEREIRA, E.C. **The influence of the drying process on electrochemical properties of P3HT/PCBM (1.00/0.25wt%) electrodes.** *Synthetic Metals*, v. 194, p. 82–87, 2014.

MARCHESI, Luís Fernando Q. P. **Estudo Das Propriedades Eletroquímicas e Magnéticas Do Polipirrol.** Universidade Federal de São Carlos, 2010.

MARTINES, M. A. U.; DAVOLOS, M. R.; JÚNIOR, M. J.; **O efeito do ultra-som em reações química.** *Química Nova*, v. 23, n. 2, p. 251, 2000.

MASON, J. **Practical Sonochemistry: User's Guide To Applications In Chemistry And Chemical Engineering.** 2. ed.: Horwood, 2002.

MASON, T. J.; LORIMER, J. P.; WALTON, D. J. **Sonoelectrochemistry.** *Ultrasonics*, v. 28, p. 333–337, 1990.

MASON, Timothy J; LORIMER, J Phillip; **An introduction to sonochemistry.** *Endeavour*, v. 13, p. 123–128, 1989.

POLLET, Bruno G. **Power Ultrasound in Electrochemistry.** United Kingdom: WILEY-VCH, p. 21–44, 2012.

MAW, S. *et al.* **Effects of monomer and electrolyte concentrations on actuation of PPy(DBS) bilayers.** *Synthetic Metals*, v. 155, n. 1, p. 18–26, 2005.

MCNAMARA, William B; DIDENKO, Yuri T; SUSLICK, Kenneth S. **Sonoluminescence temperatures during multi-bubble cavitation.** *Nature*, v. 401, n. October, p. 4–7, 1999.

MOKRUSHINA, Anna V. *et al.* **Enhanced hydrogen peroxide sensing based on Prussian Blue modified macroporous microelectrodes.** *Electrochemistry Communications*, v. 29, p. 78–80, 2013.

MOLAPO, Kerileng M. *et al.* **Electronics of conjugated polymers (I): Polyaniline.** *International Journal of Electrochemical Science*, v. 7, n. 12, p. 11859–11875, 2012.

MOSTANY, J.; SCHARIFKER, B.R. **Impedance spectroscopy of undoped, doped and overoxidized polypyrrole films.** *Synthetic Metals*, v. 87, n. 3, p. 179–185, 1997.

NALAGE, S.R.; NAVALE, S.T.; PATIL, V.B. **Polypyrrole-NiO hybrid nanocomposite: Structural, morphological, optical and electrical transport studies.** *Measurement*, v. 46, n. 9, p. 3268–3275, 2013.

OSAKA, Tetsuya. **Electroactive Polyaniline Film Deposited from Nonaqueous Organic Media.** *Journal of The Electrochemical Society*, v. 137, n. 10, p. 2139, 1990.

PAISAL, Ricardo *et al.* **Electrosynthesis and properties of the polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate polymer. Influence of structural micellar**

changes of sodium dodecylbenzene sulfonate at high concentrations. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 18, p. 6345–6351, 2011.

PAOLI, Marco-A *et al.* **Properties of electrochemically Synthesized polymer electrodes-x. Study of polypyrrole/dodecylbenzene sulfonate.** *Electrochimica Acta*, v. 37, n. 7, p. 1173–1182, 1992.

PATIL, Rajashree *et al.* **Relevance of sonochemistry or ultrasound (US) as a proficient means for the synthesis of fused heterocycles.** *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 20, p. 1327–1336, 2013.

PATOIS, Tilia *et al.* **Characterization of the surface properties of polypyrrole films: Influence of electrodeposition parameters.** *Synthetic Metals*, v. 161, n. 21-22, p. 2498–2505, 2011.

PERES, Rosa C D; PERNAUT, Jean Mici L; PAOLI, Marco-a De. **Properties of Poly(Pyrrole) Films Electrochemically Synthesized in The Presence of Surfactants.** *Syn*, v. 28, p. 59–64, 1989.

PERNAUT, J. M *et al.* **Electrochemical study of polypyrrole dodecylsulfate.** *J. Electroanal. Chem.*, v. 274, p. 225–233, 1989.

PRON, Adam; RANNOU, Patrice. **Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors.** *Progress in polymer science*, v. 27, p. 135–190, 2002.

ROTHON, R. N. **Particulate-Filled Polymer Composites.** 2. ed.: Rapra Technology Limited, 1995.

SÁEZ, Veronica; MASON, Timothy J. **Sonoelectrochemical synthesis of nanoparticles.** *Molecules (Basel, Switzerland)*, v. 14, n. 10, p. 4284–99, 2009.

SANCHEZ, Clément *et al.* **Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites.** *Journal of Materials Chemistry*, v. 15, n. 35-36, p. 3559, 2005.

SANTOS, Hugo Miguel; LODEIRO, Carlos. **Ultrasound in Chemistry Analytical Applications.** 1 ed.: WILEY-VCH, 2009.

SHIMODA, Satoru; SMELA, Elisabeth. **The effect of pH on polymerization and volume change in PPy (DBS).** *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 219–238, 1998.

SILVA, Emerson Alves Da. **Desenvolvimento e caracterização de blendas de polímeros biodegradáveis e polipirrol.** Universidade de São Paulo 2009.

SITNIKOVA, Natalya a *et al.* **Superstable advanced hydrogen peroxide transducer based on transition metal hexacyanoferrates.** *Analytical chemistry*, v. 83, n. 6, p. 2359–63, 15, 2011.

SKAARUP, S. **Simultaneous anion and cation mobility in polypyrrole.** *Solid State Ionics*, v. 159, n. 1-2, p. 143–147, 2003.

SUSLICK, K S. **Sonochemistry**. *Science (New York, N.Y.)*, v. 247, n. 4949, p. 1439–45, 23 mar. 1990..

SUSLICK, Kenneth S *et al.* **Nanostructured Materials Generated by High-Intensity Ultrasound** : Sonochemical Synthesis and Catalytic Studies. v. 4756, n. 27, p. 2172–2179, 1996.

TAOUIL, A Et *et al.* **Electrosynthesis and characterization of conducting polypyrrole elaborated under high frequency ultrasound irradiation**. *Ultrasonics sonochemistry*, v. 18, n. 4, p. 907–10, 2011.

VERNITSKAYA, T V;; EFIMOV. **Polypyrrole: a conducting polymer; its synthesis, properties and applications**. *Russian chemical reviews*, v. 66, n. 5, p. 443–457, 1997.

VIAU, L. *et al.* **Full characterization of polypyrrole thin films electrosynthesized in room temperature ionic liquids, water or acetonitrile**. *Electrochimica Acta*, v. 137, p. 298–310, 2014.

VIDANAPATHIRANA, K P *et al.* **Ion movement in polypyrrole / dodecylbenzenesulphonate films in aqueous and non-aqueous electrolytes**. *Solid State Ionics*, v. 155, p. 331–335, 2002.

WAN, Meixiang. **Conducting Polymers With Micro or Nanometer Structure**. 1. ed.: Springer Netherlands, 2008.

WU, Xinglong *et al.* **Sonochemical synthesis of Prussian blue nanocubes from a single-source precursor**. *Crystal Growth and Design*, v. 6, n. 1, p. 26–28, 2006.

XU, Ying *et al.* **Electrochemical impedance detection of DNA hybridization based on the formation of M-DNA on polypyrrole/carbon nanotube modified electrode**. *Analytica Chimica Acta*, v. 516, n. 1-2, p. 19–27, 2004.

ZARBIN, Aldo J G. **Química de (nano)materiais**. *Química Nova*, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHAI, Junfeng *et al.* **Prussian blue/multiwalled carbon nanotube hybrids: Synthesis, assembly and electrochemical behavior**. *Electroanalysis*, v. 21, n. 20, p. 2207–2212, 2009.

ZHANG, Yao *et al.* **Electrochemical sensing based on graphene oxide/Prussian blue hybrid film modified electrode**. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 3, p. 1239–1245, 2011.

ZOPPI, R. A;; DE PAOLI, M-A. **Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais**. *Química Nova*, v. 16, p. 560–568, 1993.

ANEXO 1 - PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA E PARTICIPAÇÕES EM CONGRESSOS

HOSTERT, LEANDRO; ALVARENGA, GABRIELA DE; MARCHESI, LUÍS F.; SOARES, ANA LETÍCIA; VIDOTTI, MARCIO. One-Pot sonoelectrodeposition of poly(pyrrole)/Prussian blue nanocomposites: Effects of the ultrasound amplitude in the electrode interface and electrocatalytical properties. *Electrochimica Acta*, v. 213, p. 822-830, 2016

HOSTERT, LEANDRO; DE ALVARENGA, GABRIELA; VIDOTTI, MARCIO; MARCHESI, LUÍS F. Sonoelectrodeposition of poly(pyrrole) films: Electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 774, p. 31-35, 2016.

SOEK, RAFAEL N.; SCHMIDT, ARIANE; **HOSTERT, LEANDRO**; VIDOTTI, MARCIO. Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide performed by poly(pyrrole)/Prussian blue composites. In: 1st International Seminar on Industrial Innovation in Electrochemistry, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2013. p. 109-116.

DOMINGUES, ROBERTA RIZZO; CANTÃO, MAURICIO PEREIRA; SANTOS, CÁSSIO MORILLA; OLIVEIRA, JÉSSYCA MARIANA; **HOSTERT, LEANDRO**. Study Of Cu-K₂O/Nb₂O₅/M_xO_y (M= Ce, La and Al) Catalyst In The Ethanol Steam Reforming. Pôster na XIII Encontro da SBPMat, 2014.

HOSTERT, LEANDRO; ALVARENGA, GABRIELA de; MARCHESI, LUIS F.; VIDOTTI, MARCIO. Electrodeposition of a hybrid material composed by Poly(pyrrole) and Prussian Blue nanoparticles assisted by ultrasonic radiation. Pôster na 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Químicos, 2015.